

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4617717号  
(P4617717)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.	F I		
CO1G 45/00 (2006.01)	CO1G 45/00		
CO1G 53/00 (2006.01)	CO1G 53/00	A	
HO1M 4/13 (2010.01)	HO1M 4/02	IO1	
HO1M 4/58 (2010.01)	HO1M 4/58		
HO1M 10/05 (2010.01)	HO1M 10/40	Z	

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2004-142562 (P2004-142562)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成16年5月12日(2004.5.12)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-324973 (P2005-324973A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成17年11月24日(2005.11.24)	(74) 代理人	100086911
審査請求日	平成19年5月8日(2007.5.8)		弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	池田 道弘
			香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株式会社内
		審査官	壺内 信吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム遷移金属複合酸化物及びその製造方法と、リチウム二次電池用正極並びにリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マンガン化合物及びリチウム化合物を含有したスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、該リチウム化合物が水酸化リチウム及び炭酸リチウムを含み、全Li原子に対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合が10~60モル%であって、前記スラリーの噴霧乾燥後、600以上、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で保持した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、及びリチウム化合物を含有するスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、該リチウム化合物が水酸化リチウム及び炭酸リチウムを含み、全Li原子に対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合が5~95モル%であって、前記スラリーの噴霧乾燥後、600以上、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で保持した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法において、前記スラリーが更にアルミニウム化合物を含むことを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか1項に記載のリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法において、前記スラリーを作製するために用いられる溶媒が水であることを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法と、この方法により得られたリチウム遷移金属複合酸化物、このリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極、並びにこのリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池にあつては、負極活物質として金属リチウムに代わって、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料等を用いることにより、その安全性が大幅に向上し、実用段階に入った。

【0003】

一方、リチウム二次電池の正極活物質としては、標準組成が $\text{LiCoO}_2$ で示されるリチウムコバルト複合酸化物が使用されて来た。しかし、このリチウムコバルト複合酸化物正極の主な構成元素であるコバルトは、埋蔵量が少なく、高価であり、人体に対する毒性が有る事から、リチウムコバルト複合酸化物正極に替わる正極の開発が盛んに行われている。

【0004】

その代表的な例が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等で示されるリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ で示されるリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{Li(NiMnCo)O}_2$ で示されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物系である。これらの新しい正極は、リチウムコバルト複合酸化物に比べてコバルトの含有率が少ない為、上記の問題点の影響が少なく成る。

【0005】

従来、リチウム二次電池の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法としては、例えば、特許文献1には、リチウム化合物と遷移金属化合物を含むスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法が記載されている。この特許文献1には、リチウム化合物源として、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム等、或いはこれらの水和物が記載されている。

【0006】

しかしながら、本発明者らの研究により、水酸化リチウムをリチウム化合物源として用いた場合には、得られるリチウム遷移金属複合酸化物が中空粒子になってしまい、これを正極活物質として用いた場合、単位体積当たりの電池容量を低下させる問題があることが見出された。即ち、後述する比較例1における断面SEM写真に示すように、リチウム遷移金属複合酸化物のリチウム化合物源としてよく知られた水酸化リチウム・1水和物を用いて、遷移金属化合物と共にスラリーを形成し、これを噴霧乾燥して焼成した場合には、中空粒子が生成しやすい問題があることが判明した。

【0007】

また、その一方で、炭酸リチウムをリチウム化合物源として用いた場合には、得られるリチウム遷移金属複合酸化物は中空粒子にはなりにくいものの、スラリー中の溶存塩が少ない為か、噴霧乾燥時に折角造粒した粒子が崩れたり、焼成による遷移金属との複合化が進行しにくく、緻密な粒子を得にくい為、タップ密度が低下してしまったり、集電体上にバインダーと共に塗布して活物質層を形成させた際の活物質層の密度(プレス密度)が低下してしまう問題があることが判明した。

【特許文献1】特開2001-146426号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0008】

従って、本発明は、遷移金属化合物及びリチウム化合物を含有するスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造するにあたり、噴霧乾燥における、中空粒子の生成を抑制しつつ、タップ密度や電極形成した場合のプレス密度の高いリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは鋭意検討した結果、単独では十分な特性が得られない炭酸リチウム及び水酸化リチウムであるにも係わらず、リチウム化合物源としてこれらを併用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

10

## 【0010】

即ち、本発明の要旨は、マンガン化合物及びリチウム化合物を含有したスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、該リチウム化合物が水酸化リチウム及び炭酸リチウムを含み、全Li原子に対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合が10～60モル%であって、前記スラリーの噴霧乾燥後、600以上、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で保持した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法、に存する。この方法において、前記スラリーは更にアルミニウム化合物を含んでいてもよい。

## 【0011】

20

また、本発明の別の要旨は、マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、及びリチウム化合物を含有するスラリーを噴霧乾燥し、次いで焼成してリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、該リチウム化合物が水酸化リチウム及び炭酸リチウムを含み、全Li原子に対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合が5～95モル%であって、前記スラリーの噴霧乾燥後、600以上、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で保持した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度で焼成することを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物の製造方法、に存する。

## 【0012】

水酸化リチウムと炭酸リチウムを併用することによって、本発明の効果が得られるメカニズムの詳細については未だ明らかではないが、次のように推定される。

30

## 【0013】

即ち、水酸化リチウムは、水への溶解度が高いためにスラリー状の原料を噴霧乾燥する際、噴霧乾燥の初期段階でLiOH皮膜を形成しやすく、被膜形成後に蒸発した水分で乾燥途中の液滴の内圧が上昇し、被膜を破って粒子が中空化する傾向がある。一方、炭酸リチウムは、水酸化リチウムとは異なり、水への溶解度が低い性質を有するために被膜を形成しにくいものの、水酸化リチウムに比較して反応性が低いために、噴霧乾燥により造粒した粒子が壊れ易く、複合化が進行しにくい。

## 【0014】

これに対して、水酸化リチウムと炭酸リチウムを特定の割合で併用した場合、両者が水への溶解性において全く対極の関係にあることから、必ずしも両者の中間の性質が現れるとは限らないが、本発明において、水酸化リチウムと炭酸リチウムの好適な混合割合を検討する過程において、両者の反応性の違い及び被膜形成度の違いが互いに相殺ないし緩和され、これにより中空化が防止され、緻密化が図られるのではないかと推定された。

40

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、充填率の高いリチウム遷移金属複合酸化物を製造することができ、このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、単位体積当たりの電池容量が高いリチウム二次電池を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

50

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に特定はされるものではない。

【0018】

[リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法]

原料化合物

本発明において、噴霧乾燥に供するスラリーの調製に用いるマンガン化合物、ニッケル化合物、及びコバルト化合物としては、リチウム遷移金属複合酸化物の原料として用いることが知られているものから適宜選択して用いればよい。具体的には、マンガン、ニッケル、及びコバルトの、酸化物；水酸化物；ハロゲン化物；炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の無機酸塩；酢酸塩等の有機酸塩などが挙げられる。

10

【0019】

マンガン化合物としては、より具体的には、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 等のマンガン酸化物； $Mn(OH)_2$ 等の水酸化物； $MnCO_3$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 $MnSO_4$ 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン等のマンガン塩；オキシ水酸化物、ハロゲン化物等が挙げられる。 $Mn_2O_3$ として、 $MnCO_3$ や $MnO_2$ 等の化合物を熱処理して製造したものをを用いてもよい。好ましくは、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnO_2$ 等の酸化物、 $Mn(OH)_2$ 等の水酸化物等の化合物が用いられる。

【0020】

また、ニッケル化合物としては、より具体的には、 $NiO$ 、 $NiO_2$ 等の酸化物； $Ni(OH)_2$ 等の水酸化物； $NiOOH$ 等のオキシ水酸化物； $NiCl_2$ 等のハロゲン化物； $NiCO_3$ 等が挙げられる。好ましくは、 $NiO$ 等の酸化物、 $Ni(OH)_2$ 等の水酸化物の様な化合物が用いられる。

20

【0021】

コバルト化合物としては、より具体的には、 $Co(OH)_2$ 等の水酸化物； $CoOOH$ 等のオキシ水酸化物； $CoO$ 、 $Co_2O_3$ 等の酸化物； $CoCl_2$ 等のハロゲン化物； $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 等の硝酸塩； $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 等の硫酸塩； $CoCO_3$ 等が挙げられる。好ましくは、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、炭酸コバルト等の化合物が用いられる。

【0022】

また、リチウム化合物としては、水酸化リチウム( $LiOH$ )及び炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )を併用する。これら2種のリチウム化合物以外に、リチウム化合物としてはリチウムの酸化物；ハロゲン化物；硫酸塩、硝酸塩等の無機酸塩；酢酸塩等の有機酸塩を、本発明の効果が損なわれない範囲で更に併用することもできるが、その場合、リチウム化合物全体に対して、水酸化リチウム及び炭酸リチウムを、過半量（即ち、50重量%以上）、中でも70重量%以上、特に90重量%以上の割合で含有するようにすることが、本発明の効果を確実に得る上で好ましい。特に、リチウム化合物として、全量を炭酸リチウム及び水酸化リチウムとするのが最も望ましい。

30

【0023】

リチウム化合物中の炭酸リチウム量は、製造するリチウム遷移金属複合酸化物の組成によって、最適範囲が異なる。以下にこのリチウム遷移金属複合酸化物組成と炭酸リチウム量とについて説明する。

40

【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物としては、以下のものが挙げられる。

(1) 主たる遷移金属がマンガンであるリチウム遷移金属複合酸化物（以下「リチウムマンガン複合酸化物」ということがある。）

(2) 遷移金属としてマンガン、コバルト及びニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物（以下「層状リチウム複合酸化物」ということがある。）

【0025】

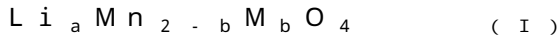
(1) リチウムマンガン複合酸化物

50

本発明において、製造するリチウム遷移金属複合酸化物が、主たる遷移金属がマンガンであるリチウムマンガン複合酸化物である場合、このリチウム遷移金属複合酸化物はスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物であることが好ましい。なお、主たる遷移金属がマンガンであるとは、リチウム遷移金属複合酸化物中の全遷移金属に対するマンガンのモル比が、50%を超えるものを指す。

【0026】

このリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、例えば、下記式(I)で表される。



(0.8 < a < 1.5、0 < b < 1.0、MはLi、Mn以外の金属元素を表す)

【0027】

(I)式中、MはLi、Mn以外の金属元素を表し、通常、B、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Ni及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、好ましくはAlである。

【0028】

aは通常0.8以上、好ましくは1.0以上であり、通常1.5以下、好ましくは1.2以下の数である。また、bは通常0より大きく、好ましくは0.05以上であり、通常1以下、好ましくは0.5以下の数である。

【0029】

このようなリチウムマンガン複合酸化物を製造する場合、リチウム化合物源の全Liに対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合は、下限としては、10モル%以上、好ましくは15モル%以上、上限としては、60モル%以下、好ましくは50モル%以下とする。この下限を下回ると、タップ密度及びプレス密度が低下する傾向があり、上限を超えてもタップ密度及びプレス密度が低下する傾向がある。

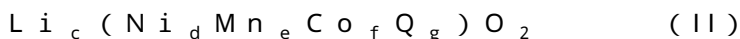
【0030】

(2)層状リチウム複合酸化物

リチウム遷移金属複合化合物が、遷移金属としてニッケル、マンガンびコバルトを含む層状リチウム複合酸化物の場合、このリチウム遷移金属複合酸化物は六方晶層状岩塩構造のリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。

【0031】

焼成により生成する六方晶層状岩塩構造のリチウム遷移金属複合酸化物(層状リチウム複合酸化物)の好ましい組成は下記式(II)で表される。



(0.8 < c < 1.3、0 < d < 1、0 < e < 1、0 < f < 1、0 < g < 1、d + e + f + g = 1、QはFe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素)

【0032】

(II)式中、QはFe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種であるが、好ましくは、V、Nb、Cr、Fe、Bi、Alなどを挙げるができる。

【0033】

cは通常0.8以上であり、通常1.3以下、好ましくは1.2以下の数である。また、dは0以上1以下の数、eは0以上1以下の数、fは0以上1以下の数、gは0以上1以下の数であり、かつ、d、e、f及びgの和は1である。

【0034】

このような層状リチウム複合酸化物を製造する場合、リチウム化合物源の全Liに対する炭酸リチウムに由来するLi原子の割合は、下限としては、5モル%以上、好ましくは15モル%以上、上限としては、95モル%以下、好ましくは80モル%以下とする。この下限を下回るとタップ密度及びプレス密度が低下する傾向があり、上限を超えるとプレ

10

20

30

40

50

ス密度が低下する傾向がある。

【0035】

リチウムマンガン複合酸化物、層状リチウム複合酸化物、いずれのリチウム遷移金属複合酸化物においても、その原料化合物スラリー中には、マンガン化合物、コバルト化合物及びニッケル化合物より選ばれた少なくとも1種の遷移金属化合物並びにリチウム化合物以外の金属化合物を含有させて、最終的に得られるリチウム遷移金属複合酸化物に、マンガン、コバルト、ニッケル、及びリチウム以外の金属を含有させることもできる。

【0036】

これらの金属を含むリチウム遷移金属複合酸化物は、もとの複合酸化物よりもリチウム二次電池の正極活物質としての性能が向上することが多いが、これは、これらの金属が、

10

【0037】

なお、リチウム遷移金属複合酸化物の基本組成は、マンガン、ニッケル、コバルトのいずれかの遷移金属とリチウムとからなるが、この遷移金属の一部を他の遷移金属で置換することもできる。この場合にも遷移金属以外の金属で置換した場合と同じく、リチウム遷移金属複合酸化物の正極活物質としての性能が向上することが多いが、これも上記と同様の理由によるものと考えられる。リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部を他の遷移金属で置換する場合には、その置換割合は原子比で50%以下、特に30%以下が好ましい。

20

【0038】

遷移金属原子の一部を置換する金属についても、遷移金属と同様に、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、ジカルボン酸塩、脂肪酸塩、アンモニウム塩等としてスラリー中に含有させればよい。

【0039】

スラリーの調製

スラリーを作製するために用いられる溶媒としては、各種の有機溶媒、水性溶媒が使用できるが、好ましくは水である。

【0040】

本発明においては、リチウム化合物、遷移金属化合物、及び所望により併用される他の金属化合物を、溶媒とともに混合してスラリーを得る。スラリーは、次いで、湿式ビーズミル、ボールミルなどにより粉碎するのが好ましい。また、固体の原料を先に乾式粉碎し、その後、溶媒と混合してスラリーとしてもよい。

30

【0041】

スラリー濃度は、特に限定されず、その濃度の下限としては、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上である。スラリー濃度が低すぎると生産性が低下し、噴霧乾燥により得られる粒子の嵩密度が小さくなる傾向がある。また、スラリー濃度の上限は、通常50重量%以下である。スラリー濃度が高すぎるとスラリーの粘度が高くなり、ノズルで噴霧できなくなる恐れがある。好ましいスラリー濃度は、45重量%以下、特に40重量%以下である。

40

【0042】

また、スラリーの粘度は、通常100 m P s · s 以上、好ましくは300 m P s · s 以上であり、通常2000 m P s · s 以下、好ましくは1500 m P s · s 以下である。スラリーの粘度が低すぎると噴霧した際に液滴内部で組成ズレが生じやすく、また、高すぎるとノズルで噴霧できなくなる恐れがある。

【0043】

スラリー中の金属相互の比率は、通常は、最終的に得ようとするリチウム遷移金属複合酸化物の組成と一致させればよく、リチウム遷移金属複合酸化物の標準組成に対して通常±20%以内、好ましくは±10%以内である。スラリー中におけるリチウム以外の金属の合計(即ち、遷移金属と、遷移金属の一部を置換させるために所望により存在させる他

50

の金属の合計)に対するリチウムの好適な原子比は、遷移金属により異なる。

【0044】

噴霧乾燥

調製された原料化合物のスラリーは、噴霧乾燥に供する。

スラリーの噴霧乾燥は、得られる噴霧乾燥粉の平均粒径が通常1 μm以上、特に3 μm以上で、通常100 μm以下、特に30 μm以下となるように行うのが好ましい。また、乾燥用ガスは、80 ~ 300 で噴霧装置に導入し、45 ~ 250 で装置から排出するのが好ましい。

【0045】

焼成

得られた噴霧乾燥粉は、焼成して、リチウム遷移金属複合酸化物に転換する。

焼成条件は特に限定されるものではないが、例えば、特開平9-306490号公報、特開平9-306493号公報、特開平9-259880号公報等に記載の方法を用いることができる。好適な焼成条件はリチウム遷移金属複合酸化物の組成により異なり、次の通りである。

【0046】

(1) リチウムマンガン複合酸化物の焼成条件

本発明においては、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で十分保持することで脱炭酸焼成した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度、好ましくは750以上の最高到達温度で本焼成することが、緻密なリチウム遷移金属複合酸化物を製造することができる点から望ましい。

【0047】

即ち、本発明の製造方法においては、まず、炭酸リチウムの融点未満の温度に保持することにより炭酸リチウムの炭酸分を除去すること、そして、その後、固相反応に必要な温度で焼成することで、緻密なリチウム遷移金属複合酸化物を作製することができるものと推定される。

【0048】

726 未満の脱炭酸焼成温度として、いかなる温度を設定し、この温度にいかなる時間保持すれば十分であるかは、製造するリチウム遷移金属複合酸化物の組成によって異なるが、通常、以下のように整理することができる。

【0049】

726 未満の温度とは、720 以下、好ましくは710 以下から、下限は、600 以上、中でも630 以上の範囲とするのがよい。

【0050】

脱炭酸焼成保持時間は、温度が低い場合はより保持時間を長く、高めの温度であれば保持時間を短めにするのでよいが、通常は数時間以上(即ち、2~4時間以上)、中でも5時間以上で、通常は、数日以下(即ち、2~4日以下)、中でも1日以下程度である。

【0051】

主たる遷移金属がマンガンであるリチウム遷移金属複合酸化物(リチウムマンガン複合酸化物)を得るための本焼成温度は、通常750 以上であり、通常1000 以下、好ましくは950 以下、特に好ましくは900 以下である。本焼成温度が低すぎると、結晶性のよいリチウムマンガン複合酸化物が得難い。また、本焼成温度が高すぎると、リチウム化合物の気散が生じるため、目的とする化合物の組成のリチウムマンガン複合酸化物が得られない。

【0052】

本焼成時間は、通常1時間以上、好ましくは2時間以上であり、通常100時間以下、好ましくは50時間以下である。本焼成時間が短すぎると結晶性のよいリチウムマンガン複合酸化物が得られ難く、逆に本焼成時間を必要以上に長くしても無意味である。なお、本焼成時間とは、上記本焼成温度における保持時間を言う。

【0053】

10

20

30

40

50

常温から上記の本焼成又は脱炭酸焼成の焼成温度まで昇温する際には、反応をより均一に行うために、例えば毎分5以下の温度で徐々に昇温するか、或いは途中で一旦昇温を停止し、一定温度で保持して、全体の温度が均一となるようにするのも好ましい。

【0054】

また、欠陥の少ないリチウムマンガン複合酸化物を得るためには、上記の本焼成後、ゆっくり冷却することが好ましく、700以下、好ましくは500迄は毎時100以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。

【0055】

本焼成又は脱炭酸焼成の焼成は、通常は空気中で行うが、適宜酸素濃度を制御して焼成することができる。なお、空気中で焼成する場合には、二酸化炭素を予め除去した空気を

10

【0056】

焼成により生成するリチウムマンガン複合酸化物は、基本的には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を基準組成とするスピネル構造のマンガン酸リチウム、又は $\text{LiMnO}_2$ を基準組成とする層状構造のマンガン酸リチウムであるが、特にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が好ましい。

【0057】

(2) 層状リチウム複合酸化物の焼成条件

本発明においては、炭酸リチウムの融点(726)未満の温度で十分保持することで脱炭酸焼成した後、引き続き炭酸リチウムの融点以上の温度、好ましくは750以上の

20

【0058】

即ち、本発明の製造方法においては、まず、炭酸リチウムの融点未満の温度に保持することにより炭酸リチウムの炭酸分を除去すること、そして、その後、固相反応に必要な温度で焼成することで、緻密なリチウム遷移金属複合酸化物を作製することができるものと推定される。

【0059】

726未満の脱炭酸焼成温度として、いかなる温度を設定し、この温度にいかなる時間保持すれば十分であるかは、製造するリチウム遷移金属複合酸化物の組成によって異なるが、通常、以下のように整理することができる。

30

【0060】

726未満の温度とは、720以下、好ましくは710以下から、下限は、600以上、中でも630以上の範囲とするのがよい。

【0061】

脱炭酸焼成保持時間は、温度が低い場合はより保持時間を長く、高めの温度であれば保持時間を短めにするのでよいが、通常は数時間以上(即ち、2~4時間以上)、中でも5時間以上で、通常は、数日以下(即ち、2~4日以下)、中でも1日以下程度である。

【0062】

ニッケル、マンガン及びコバルトを含むリチウム遷移金属複合酸化物(層状リチウム複合酸化物)を得るための本焼成温度は、通常750以上、好ましくは800以上であり、また通常1200以下、好ましくは1050以下である。本焼成温度が低すぎると、結晶性のよい層状リチウム複合酸化物が得難い。また、本焼成温度が高すぎると、目的とする層状リチウム複合酸化物以外の相が生成するか、或いは欠陥が多い層状リチウム複合酸化物を生成することがある。

40

【0063】

本焼成時間は、通常1時間以上、好ましくは2時間以上であり、通常100時間以下、好ましくは50時間以下である。本焼成時間が短すぎると結晶性のよい層状リチウム複合酸化物が得難く、逆に長すぎる反応時間は工業的に無意味である。なお、本焼成時間とは、上記本焼成温度における保持時間を言う。

50



## 【0064】

常温から上記の本焼成又は脱炭酸焼成の焼成温度まで昇温する際には、反応をより均一に行うために、例えば毎分5以下の温度で徐々に昇温するか、或いは途中で一旦昇温を停止し、一定温度での保持して全体の温度が均一となるようにするのが好ましい。

## 【0065】

また、欠陥の少ない層状リチウム複合酸化物を得るためには、上記の本焼成後、ゆっくり冷却することが好ましく、600以下、好ましくは400迄は毎分5以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。

## 【0066】

本焼成又は脱炭酸焼成の焼成は、通常は空気中で行うが、他の酸素含有ガス中で行うこともできる。なお、空気中で焼成する場合には、二酸化炭素を予め除去した空気を用いるのが好ましい。

10

## 【0067】

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の本焼成又は脱炭酸焼成の焼成に使用する加熱装置は、上記の温度、雰囲気を達成できるものであれば特に制限は無く、遷移金属の種類及び組成に関係なく、例えば箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。

## 【0068】

リチウム遷移金属複合酸化物の物性

本発明の製造方法によって得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、タップ密度及びプレス密度を、以下に示すように、従来に比べて向上させることができる点で有利である。プレス密度を上げることの実用上の意味としては、リチウム二次電池用正極を後述する方法で作製した際の極板密度を高くでき、単位体積あたりの電池容量が大きくなることにある。

20

## 【0069】

タップ密度：

リチウムマンガン複合酸化物にあつては、通常  $1.6 \text{ g / ml}$  以上、中でも  $1.7 \text{ g / ml}$  以上とすることができる。タップ密度の上限は、高いほどよいが通常  $1.8 \text{ g / ml}$  以下程度である。

## 【0070】

層状リチウム複合酸化物にあつては、通常  $1.65 \text{ g / ml}$  以上、中でも  $1.7 \text{ g / ml}$  以上とすることができる。タップ密度の上限は、高いほどよいが通常  $1.9 \text{ g / ml}$  以下程度である。

30

## 【0071】

なお、本発明におけるタップ密度とは、セイシン企業製タップデンサー（KYT-400）を使用して測定した値を言う。即ち、上記測定機に付属の  $100 \text{ ml}$  メスシリンダーにリチウム遷移金属複合酸化物を約  $60 \text{ g}$  投入し、ストローク長  $20 \text{ mm}$ 、タップ回数  $3000$  回でタッピング操作を実施し、タッピング終了後、粉体の体積（V）を測定する。総重量からメスシリンダーの風袋重量を差し引き、粉体の正味の重量（W）を測定し、下式1で計算した値をタップ密度と言う。

40

$$\text{タップ密度 (g / ml)} = W (\text{g}) / V (\text{ml}) \quad \text{式 1}$$

## 【0072】

プレス密度：

リチウムマンガン複合酸化物にあつては、通常  $2 \text{ g / ml}$  以上、中でも  $2.1 \text{ g / ml}$  以上とすることができる。プレス密度の上限は、高いほどよいが通常  $2.3 \text{ g / ml}$  以下程度である。

## 【0073】

層状リチウム複合酸化物にあつては、通常  $2.3 \text{ g / ml}$  以上、中でも  $2.4 \text{ g / ml}$  以上とすることができる。プレス密度の上限は、高いほどよいが通常  $2.5 \text{ g / ml}$  以下程度である。

50

## 【0074】

なお、本発明におけるプレス密度とは、(株)ダイアインストルメンツ製粉体測定ユニット(モデル; MCP-PD41)を使用し、付属のプロブシリンダーにリチウム遷移金属複合酸化物を $3.000 \pm 0.0005$  g (W)投入し、油圧ジャッキを用いて粉体を加圧した後、圧力表示メーターが $2000$  Kg f (圧力 $400$  Kg f /  $\text{cm}^2 = 39.2$  MPa)における粉体厚さ(H)を付属のリニアスケールを用いて測定し、下式2を用いて計算した値を言う。

$$\text{プレス密度 (g / ml)} = W (\text{g}) / [ (2.5 / 2)^2 \times \times H (\text{cm}) ] \quad \text{式2}$$

## 【0075】

粒径:本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径は、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、特に $3 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、特に $30 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。二次粒子のメジアン径は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布装置によって、屈折率 $1.24$ を設定して測定されたものである。本発明では測定の際、 $0.1$ 重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定を行った。

## 【0076】

[リチウム二次電池用正極]

本発明の製造方法で得られたリチウム遷移金属複合酸化物は、リチウム二次電池の正極活物質として用いることができる。

## 【0077】

正極は、通常、正極活物質とバインダーと導電剤とを含有する活物質層を集電体上に形成してなる。活物質層は、通常、上記構成成分を含有するスラリーを調製し、これを集電体上に塗布・乾燥、プレスすることで得ることができる。本発明においては、この正極活物質として、本発明の方法で製造されたリチウム遷移金属複合酸化物を用いる。

## 【0078】

活物質層中のリチウム遷移金属複合酸化物の割合は、通常 $10$ 重量%以上、好ましくは $30$ 重量%以上、さらに好ましくは $50$ 重量%以上であり、通常 $99.9$ 重量%以下、好ましくは $99$ 重量%以下である。活物質層中のリチウム遷移金属複合酸化物の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

## 【0079】

正極に使用される導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等を挙げることができる。活物質層中の導電剤の割合は、通常 $0.01$ 重量%以上、好ましくは $0.1$ 重量%以上、さらに好ましくは $1$ 重量%以上であり、通常 $50$ 重量%以下、好ましくは $20$ 重量%以下、さらに好ましくは $10$ 重量%以下である。活物質層中の導電剤の割合が多すぎると容量の面で不十分となることがあり、少なすぎると電気導電性が不十分になることがある。

## 【0080】

また、正極に使用されるバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等のフッ素系高分子のほか、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を挙げることができる。活物質層中のバインダーの割合は、通常 $0.1$ 重量%以上、好ましくは $1$ 重量%以上、さらに好ましくは $5$ 重量%以上であり、通常 $80$ 重量%以下、好ましくは $60$ 重量%以下、さらに好ましくは $40$ 重量%以下である。活物質層中のバインダーの割合が多すぎると容量の面で不十分となることがあり、少なすぎると強度が不十分になることがある。

## 【0081】

また、正極の活物質層を形成するためのスラリーを調製する際に使用する溶媒としては、通常はバインダーを溶解或いは分散する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロ

10

20

30

40

50

ヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスでスラリー化する場合もある。

【0082】

正極の活物質層の厚さは、通常10～200μm程度である。

【0083】

正極に使用する集電体の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属が用いられ、好ましくはアルミニウムである。

【0084】

なお、スラリーの塗布・乾燥によって得られた活物質層は、通常電極材料の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密して使用される。

【0085】

[リチウム二次電池]

本発明のリチウム二次電池は、通常上記正極と負極と電解質とを有する。

【0086】

本発明のリチウム二次電池の負極材料としては、炭素材料を使用するのが好ましい。このような炭素材料としては、天然ないし人造の黒鉛、石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂・結晶セルロース等樹脂の炭化物及びこれらを一部炭化した炭素材、ファーンブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、或いはこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

【0087】

これらの負極材料は、通常、バインダー及び必要に応じて導電剤とともに集電体上に活物質層として形成される。

この場合、負極に使用できるバインダーや導電剤は、正極に使用するものと同様のものを例示することができ、また、負極の活物質層の形成は、前記正極の活物質層の形成方法に準じて行うことができる。

【0088】

また、リチウム金属そのものや、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金を負極として用いることもできる。

【0089】

負極の活物質層の厚さは、通常10～200μm程度である。

【0090】

負極の集電体の材質としては、通常銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属が用いられ、好ましくは銅である。

【0091】

本発明のリチウム二次電池に使用できる電解質としては、電解液、高分子固体電解質、半固体状電解質等が挙げられる。

【0092】

電解液としては、好ましくは非水系電解液が挙げられる。非水系電解液としては、各種の電解塩を非水系溶媒に溶解したものを挙げることができる。

【0093】

非水系溶媒としては、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、ハロゲン化炭化水素類、アミン類、エステル類、アミド類、燐酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロロエ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、ブチレンカーボネート、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、ピニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、4 - メチル - 2 - ペンタノ

10

20

30

40

50

ン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、燐酸トリメチル、燐酸トリエチル等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0094】

上述の非水系溶媒の中でも、電解質を解離させるために高誘電率溶媒を使用するのが好ましい。高誘電率溶媒とは、概ね25における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素またはアルキル基等で置換した化合物が電解液中に含まれることが好ましい。このような高誘電率溶媒を使用する場合、高誘電率溶媒の電解液中に占める割合は、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。該高誘電率溶媒の含有量が少ないと、所望の電池特性が得られない場合がある。

10

【0095】

電解塩としては、従来公知のいずれもが使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0096】

また、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等のガスやポリサルファイド $\text{S}_x^{2-}$ 、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネートなど、負極表面にリチウムイオンの効率よい充電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で電解液中に存在させてもよい。

【0097】

なお、電解液の代わりに、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。また、上記電解液を、高分子によって非流動化した半固体状電解質を用いることもできる。

30

【0098】

本発明のリチウム二次電池においては、正極と負極との間に、上記のような様々な材料によって電解質層を設けることができる。

【0099】

正極と負極との間には、通常セパレータが設けられる。セパレータとしては、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、その材質としては、ナイロン、ポリエステル、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンや、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン系高分子を挙げることができる。また、ガラス繊維等の不織布フィルター、さらにはガラス繊維と高分子繊維の複合不織布フィルター等も用いることができる。セパレータの化学的及び電気化学安定性は重要な因子であり、この点から材質としては、ポリオレフィン系高分子が好ましく、特に、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが好ましい。

40

【0100】

ポリエチレン製セパレータの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、更に好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。この分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱されたときセパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

【実施例】

50

## 【0101】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

## 【0102】

<実施例1>

スラリー調合タンクに水61.43kgを入れ、これにMnO<sub>2</sub>(東ソー製)を850gで焼成して自製した三酸化二マンガンの(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)20kg、水酸化リチウム水塩(本荘ケミカル社製)4.412kg(105.2mol)、炭酸リチウム(本荘ケミカル社製)1.295kg(17.5mol)、及びペーライト(ALOOH、コンディア社製、商品名PURAL200)0.97kgを投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉砕を3時間行い、粘度740mPa・sのスラリーを調製した。

10

## 【0103】

このスラリーにおける全Li中の炭酸リチウム由来のLiの割合( )は下式3により計算することができる。

$$= \text{炭酸リチウム由来のリチウム量(mol)} / \text{全リチウム量} \quad \text{式3}$$

## 【0104】

本実施例において、 は下記の通り、25モル%である。

$$\begin{aligned} &= \text{炭酸リチウム由来のリチウム量(mol)} / \text{全リチウム量} \\ &= \text{炭酸リチウムのモル数} \times 2 / (\text{水酸化リチウムのモル数} + \text{炭酸リチウムのモル数} \\ &\quad \times 2) \times 100 \\ &= 17.5 \times 2 / (105.2 + 17.5 \times 2) \times 100 \\ &= 25 \text{モル\%} \end{aligned}$$

20

## 【0105】

次に、このスラリーをスプレードライヤー(藤崎電機株式会社製、マイクロミストドライヤーMDP-50、ノズルタイプはサークルエッジノズルを装着)を用いて、乾燥空気温度105℃、スラリー供給速度0.56L/min、噴霧空気量1200L/minの条件で噴霧乾燥して噴霧乾燥粉を得た。得られた噴霧乾燥粉を600℃で6時間保持し、続けて900℃で8時間焼成した。焼成品を目開き45μmの篩(直径20cm)を装着し、テフロンコートした直径15mmの鉄球を25個入れた振動篩を用いて解砕分級を1時間実施した。

30

## 【0106】

篩下粉(W1)は910g、篩上粉(W2)は19gであった。従って、下式4で定義される篩下収率は98.0重量%であった。

$$\text{篩下収率(wt\%)} = W1 / (W1 + W2) \times 100 \quad \text{式4}$$

## 【0107】

このようにして得られたリチウムマンガ複合酸化物の比表面積、タップ密度、プレス密度を下記の方法にて評価し、結果を表1に示した。また、リチウムマンガ複合酸化物の平均粒径は10.1μmであった。

## 【0108】

比表面積:

比表面積測定装置(島津製作所製マイクロメリティクス、フローソープII2300)を用い所定の操作にて評価した。

40

## 【0109】

タップ密度:

セイシン企業製タップデンサー(KYT-400)を用いて測定した。測定方法を以下に示す。

付属の100mlメスシリンダーに試料を約60g投入し、ストローク長20mm、タップ回数3000回でタッピング操作を実施した。タッピング終了後、メスシリンダー中の粉体の体積を読むと34ml(V)であった。総重量109.2gからメスシリンダーの風袋重量を差し引き粉体の正味の重量を測定した。今回の測定では60g(W)であっ

50

た。粉体の体積 (V) と粉体の重量 (W) から以下の式を用いてタップ密度 (g/ml) を測定した。

$$\text{タップ密度 (g/ml)} = W (\text{g}) / V (\text{ml}) \quad \text{式 1}$$

【0110】

プレス密度：

(株)ダイアインスツルメンツ製粉体測定ユニット(モデル; MCP-PD41)を使用して測定した。付属のプローブシリンダーに試料を  $3.000 \pm 0.0005 \text{ g}$  (W) 投入し、油圧ジャッキを用いて加圧した。圧力表示メーターが  $2000 \text{ Kg f}$  (圧力  $400 \text{ Kg f/cm}^2 = 39.2 \text{ MPa}$ ) における試料粉体厚さ (H) を付属のリニアスケールを用いて測定した。プローブシリンダーの直径は  $2.5 \text{ cm}$  であることから以下の式 2

10

$$\text{プレス密度 (g/ml)} = W (\text{g}) / [(2.5/2)^2 \times \pi \times H (\text{cm})] \quad \text{式 2}$$

【0111】

また、作製したリチウムマンガン複合酸化物を樹脂により充填固化したものの断面 SEM 写真を撮影して観察したところ、図 1 に示す如く、粒子内部は中実構造であることが確認された。

【0112】

<実施例 2>

スラリー調合タンクに水  $61.84 \text{ kg}$  を入れ、これに  $\text{MnO}_2$  (東ソー製) を  $850$  で焼成して自製した三酸化ニマンガン  $20 \text{ kg}$ 、水酸化リチウム一水塩 (本荘ケミカル社製)  $2.941 \text{ kg}$  ( $70.1 \text{ mol}$ )、炭酸リチウム (本荘ケミカル社製)  $2.591 \text{ kg}$  ( $35.1 \text{ mol}$ )、及びベーマイト ( $\text{AlOOH}$ 、コンディア社製、商品名 PURAL200)  $0.97 \text{ kg}$  を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を 3 時間行い、粘度  $940 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のスラリーを調製した。

20

このスラリーの は式 3 より 50 モル%であった。

【0113】

次に、このスラリーを実施例 1 と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例 1 と同様の条件で焼成して、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0114】

このリチウムマンガン複合酸化物について、実施例 1 と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表 1 に示す通りであった。また、リチウムマンガン複合酸化物の平均粒径は  $9.4 \mu\text{m}$  であった。

30

【0115】

<比較例 1>

スラリー調合タンクに水  $61.18 \text{ kg}$  を入れ、これに  $\text{MnO}_2$  (東ソー製) を  $850$  で焼成して自製した三酸化ニマンガン  $20 \text{ kg}$ 、水酸化リチウム一水塩 (本荘ケミカル社製)  $5.341 \text{ kg}$  ( $127.3 \text{ mol}$ )、及びベーマイト ( $\text{AlOOH}$ 、コンディア社製、商品名 PURAL200)  $0.97 \text{ kg}$  を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を 3 時間行い、粘度  $1550 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のスラリーを調製した。

このスラリーの は式 3 より 0 モル%であった。

40

【0116】

次に、このスラリーを実施例 1 と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例 1 と同様の条件で焼成して、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0117】

このリチウムマンガン複合酸化物について、実施例 1 と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表 1 に示す通りであった。また、リチウムマンガン複合酸化物の平均粒径は  $10.0 \mu\text{m}$  であった。

【0118】

また、作製したリチウムマンガン複合酸化物を樹脂により充填固化したものの断面 SEM 写真を撮影して観察したところ、図 2 に示す如く、粒子内部は中空構造であることが確

50

認された。

【0119】

<比較例2>

スラリー調合タンクに水61.43kgを入れ、これにMnO<sub>2</sub>(東ソー製)を850で焼成して自製した三酸化ニマンガン20kg、水酸化リチウム水塩(本荘ケミカル社製)1.471kg(35.1mol)、炭酸リチウム(本荘ケミカル社製)3.886kg(52.6mol)及びペーナイト(AlOOH、コンディア社製、商品名PURAL200)0.97kgを投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を3時間行い、粘度1300mPa・sのスラリーを調製した。

このスラリーのは式3より75モル%であった。

10

【0120】

次に、このスラリーを実施例1と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例1と同様の条件で焼成して、リチウムマンガン複合酸化物を得た。

【0121】

このリチウムマンガン複合酸化物について、実施例1と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表1に示す通りであり、炭酸リチウムを添加したことによるタップ密度、プレス密度の改善は見られなかった。また、リチウムマンガン複合酸化物の平均粒径は8.4μmであった。

【0122】

【表1】

20

	Ω (モル%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	タップ密度 (g/ml)	プレス密度 (g/ml)	篩下収率 (重量%)
比較例1	0	0.95	1.65	2.00	100
実施例1	25	0.65	1.76	2.23	98.0
実施例2	50	0.91	1.71	2.14	98.1
比較例2	75	1.29	1.46	1.98	97.6

30

【0123】

<実施例3>

スラリー調合タンクに水64.57kgを入れ、これにNiO(正同化学製)8.900kg、Co(OH)<sub>2</sub>(伊勢化学製)3.433kg、MnO<sub>2</sub>(東ソー製)を850で焼成して自製したMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2.166kg、水酸化リチウム水塩(本荘ケミカル社製)7.656kg(182.5mol)、炭酸リチウム(本荘ケミカル社製)0.355kg(4.8mol)を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を3時間行い、粘度240mPa・sのスラリーを調製した。

このスラリーのは式3より5モル%であった。

40

【0124】

次に、このスラリーをスプレードライヤー(藤崎電機株式会社製、マイクロミストドライヤーMDP-50、ノズルタイプはサークルエッジノズルを装着)を用いて、乾燥空気温度105、スラリー供給速度0.56L/min、噴霧空気量1800L/minの条件で噴霧乾燥して噴霧乾燥粉を得た。得られた噴霧乾燥粉を600で6時間保持し、続けて845で8時間焼成して層状リチウム複合酸化物を得た。

【0125】

この層状リチウム複合酸化物について、実施例1と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表2に示す通りであった。また、層状リチウム複合酸化物

50

の平均粒径は  $9.3 \mu\text{m}$  であった。

【0126】

<実施例4>

スラリー調合タンクに水  $64.29 \text{ kg}$  を入れ、これに  $\text{NiO}$  (正同化学製)  $8.900 \text{ kg}$ 、 $\text{Co(OH)}_2$  (伊勢化学製)  $3.433 \text{ kg}$ 、 $\text{MnO}_2$  (東ソー製) を  $850$  で焼成して自製した  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を  $2.166 \text{ kg}$ 、水酸化リチウム一水塩 (本荘ケミカル社製)  $6.850 \text{ kg}$  ( $163.3 \text{ mol}$ )、炭酸リチウム (本荘ケミカル社製)  $1.064 \text{ kg}$  ( $14.4 \text{ mol}$ ) を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を3時間行い、粘度  $370 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のスラリーを調製した。

このスラリーの は式3より15モル%であった。

10

【0127】

次に、このスラリーを実施例3と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例3と同様の条件で焼成して、層状リチウム複合酸化物を得た。

【0128】

この層状リチウム複合酸化物について、実施例1と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表2に示す通りであった。また、層状リチウム複合酸化物の平均粒径は  $7.1 \mu\text{m}$  であった。

【0129】

<実施例5>

スラリー調合タンクに水  $64.02 \text{ kg}$  を入れ、これに  $\text{NiO}$  (正同化学製)  $8.900 \text{ kg}$ 、 $\text{Co(OH)}_2$  (伊勢化学製)  $3.433 \text{ kg}$ 、 $\text{MnO}_2$  (東ソー製) を  $850$  で焼成して自製した  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を  $2.166 \text{ kg}$ 、水酸化リチウム一水塩 (本荘ケミカル社製)  $6.044 \text{ kg}$  ( $144.1 \text{ mol}$ )、炭酸リチウム (本荘ケミカル社製)  $1.774 \text{ kg}$  ( $24.0 \text{ mol}$ ) を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を3時間行い、粘度  $370 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のスラリーを調製した。

このスラリーの は式3より25モル%であった。

20

【0130】

次に、このスラリーを実施例3と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例3と同様の条件で焼成して、層状リチウム複合酸化物を得た。

【0131】

この層状リチウム複合酸化物について、実施例1と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表2に示す通りであった。また、層状リチウム複合酸化物の平均粒径は  $7.3 \mu\text{m}$  であった。

30

【0132】

<実施例6>

スラリー調合タンクに水  $63.32 \text{ kg}$  を入れ、これに  $\text{NiO}$  (正同化学製)  $8.900 \text{ kg}$ 、 $\text{Co(OH)}_2$  (伊勢化学製)  $3.433 \text{ kg}$ 、 $\text{MnO}_2$  (東ソー製) を  $850$  で焼成して自製した  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  を  $2.166 \text{ kg}$ 、水酸化リチウム一水塩 (本荘ケミカル社製)  $4.030 \text{ kg}$  ( $96.1 \text{ mol}$ )、炭酸リチウム (本荘ケミカル社製)  $3.548 \text{ kg}$  ( $48.0 \text{ mol}$ ) を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉碎を3時間行い、粘度  $370 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のスラリーを調製した。

このスラリーの は式3より50モル%であった。

40

【0133】

次に、このスラリーを実施例3と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例3と同様の条件で焼成して、層状リチウム複合酸化物を得た。

【0134】

この層状リチウム複合酸化物について、実施例1と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表2に示す通りであった。

【0135】

<比較例3>

50



スラリー調合タンクに水 64.70 kg を入れ、これに NiO (正同化学製) 8.900 Kg、Co(OH)<sub>2</sub> (伊勢化学製) 3.433 Kg、MnO<sub>2</sub> (東ソー製) を 850 で焼成して自製した Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2.166 kg、水酸化リチウム水塩 (本荘ケミカル社製) 8.059 Kg (192.2 mol) を投入した。これを攪拌下で湿式ビーズミル粉砕を 3 時間行い、粘度 330 mPa・s のスラリーを調製した。

このスラリーの Ω は式 3 より 0 モル% であった。

【0136】

次に、このスラリーを実施例 3 と同様にして噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥粉を実施例 3 と同様の条件で焼成して、層状リチウム複合酸化物を得た。

【0137】

この層状リチウム複合酸化物について、実施例 1 と同様にして求めた篩下収率、比表面積、タップ密度、プレス密度は表 2 に示す通りであった。また、層状リチウム複合酸化物の平均粒径は 9.2 μm であった。

【0138】

【表 2】

	Ω (モル%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	タップ密度 (g/ml)	プレス密度 (g/ml)	篩下収率 (重量%)
比較例 3	0	0.75	1.66	2.30	100.0
実施例 3	5	0.59	1.72	2.35	99.5
実施例 4	15	0.63	1.79	2.40	99.6
実施例 5	25	0.63	1.84	2.46	99.4
実施例 6	50	0.67	1.86	2.52	99.7

【0139】

表 1 に示される実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 2 の Ω とタップ密度、Ω とプレス密度の関係を図 3 に、また、表 2 に示される実施例 3 ~ 6 及び比較例 3 の Ω とタップ密度、Ω とプレス密度の関係を図 4 にそれぞれ示す。

【0140】

図 3, 4 より明らかなように、本発明に係る実施例 1 ~ 6 の Ω の範囲においては、タップ密度、プレス密度共に高い値を示している。この結果は、実用上リチウムイオン二次電池における体積当たりの電池容量の向上の可能性を示唆している。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明が適用されるリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブル CD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、自動車用動力源等を挙げることができる。

【図面の簡単な説明】

【0142】

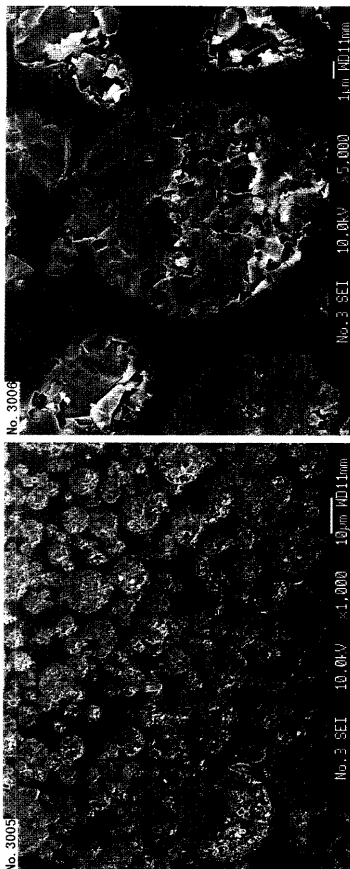
【図 1】実施例 1 で製造されたリチウムマンガン複合酸化物を樹脂により充填固化したものの断面 SEM 写真である。

【図2】比較例1で製造されたりチウムマンガン複合酸化物を樹脂により充填固化したものの断面SEM写真である。

【図3】実施例1, 2及び比較例1~2における とタップ密度、 とプレス密度の関係を示すグラフである。

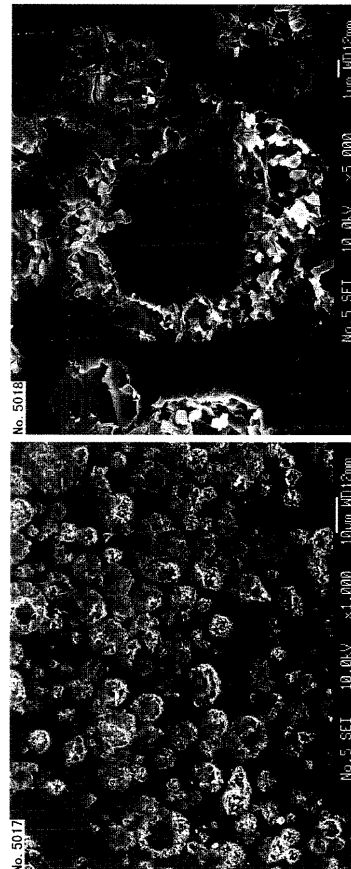
【図4】実施例3~6及び比較例3における とタップ密度、 とプレス密度の関係を示すグラフである。

【図1】



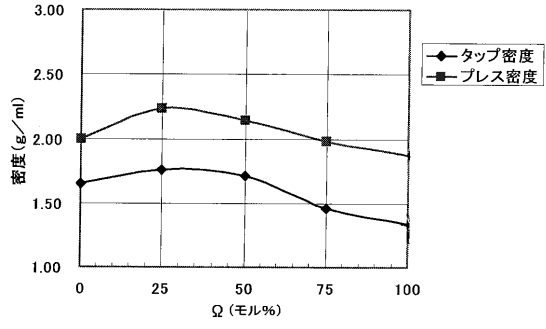
実施例1により作製したりチウムマンガン複合酸化物の断面SEM写真

【図2】

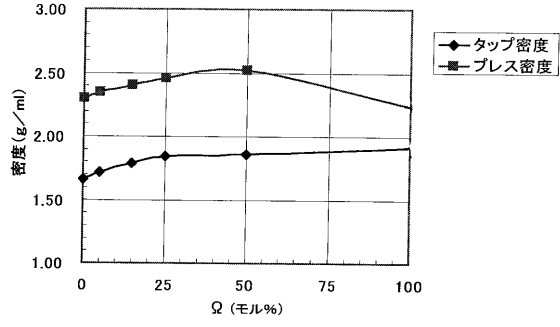


比較例1により作製したりチウムマンガン複合酸化物の断面SEM写真

【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-138672(JP,A)  
特開2000-072443(JP,A)  
特開2003-051308(JP,A)  
特開2000-040511(JP,A)  
特開2002-104826(JP,A)  
特開平10-125324(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-57/00  
H01M4/00-4/62  
H01M10/00, 10/36-10/40