

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6120493号
(P6120493)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int.Cl.		F I
CO1G 45/00	(2006.01)	CO1G 45/00
HO1M 4/505	(2010.01)	HO1M 4/505
HO1M 10/052	(2010.01)	HO1M 10/052
HO1M 10/0566	(2010.01)	HO1M 10/0566

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-124552 (P2012-124552)	(73) 特許権者	000190024 日揮触媒化成株式会社
(22) 出願日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(65) 公開番号	特開2013-249225 (P2013-249225A)	(74) 代理人	100137589 弁理士 右田 俊介
(43) 公開日	平成25年12月12日 (2013.12.12)	(72) 発明者	水野 隆喜 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
審査請求日	平成27年4月14日 (2015.4.14)	(72) 発明者	森下 由佳 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内
前置審査		(72) 発明者	中島 昭 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

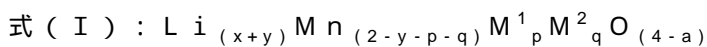
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法、その製造方法によって得られるリチウム・マンガン複合酸化物を含む二次電池用正極の製造方法、およびそれを正極として用いるリチウムイオンニ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(Ⅰ)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法であって、
 固体のリチウム源を溶媒に含有させ、その状態でD₉₀の粒子径が0.5 μm以下となるよう粉碎混合し、スラリー[1]を得る予備粉碎工程と、
 スラリー[1]に含まれる粉碎混合されたリチウム源、ならびにマンガン源、M¹を含む化合物およびM²を含む化合物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリー[2]を乾燥して、前駆体を得る前駆体調整工程と、
 前記前駆体を600~1200 で焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得る焼成工程と、
 を備える、リチウムイオン二次電池用正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。



式(Ⅰ)において、M¹はNi、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、M²はB、P、Pb、SbおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、1.0 > x > 2.0、0 < y < 0.2、0 < p < 1.0、0.005 < q < 0.05、0 < a < 1.0である。

【請求項2】

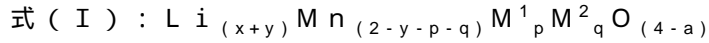
下記式(Ⅰ)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法であって、
 固体のリチウム源を溶媒に含有させ、その状態でD₉₀の粒子径が0.5 μm以下となる

よう粉碎混合し、スラリー [1] を得る予備粉碎工程と、

スラリー [1] に含まれる粉碎混合されたリチウム源、ならびにマンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリー [2] を乾燥して、前駆体を得る前駆体調整工程と、

前記前駆体を 600 ~ 1200 で焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得る焼成工程と、

を備える、リチウムイオン二次電池用正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。



式 (I) において、 M^1 は Al であり、 M^2 は B、P、Pb、Sb および V からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、 $1.0 \geq x \geq 2.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ である。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質として使用可能なリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法、その製造方法によって得られるリチウム・マンガン複合酸化物、それを含む二次電池用正極活物質、それを含む二次電池用正極およびそれを正極として用いるリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

リチウム電池は、他の電池に比べて大きなエネルギー密度を持ち、軽く、長時間使用できるという特徴を有し、携帯電話、PHS、小型コンピューター等の携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源等として用いるために開発が進められている。

【0003】

このようなリチウム電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質からなる正極と、カーボン等のリチウムを吸蔵・放出することができる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または固体電解質とを、主要構成成分として備えている。

そして、これら構成要素のうち、正極活物質として検討されているものには、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) 等がある。特に、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用いた電池については、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ており、すでに実用化に至っている。

30

しかし、コバルトが希少資源であるため、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は高価であり、コバルトよりも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。

そこで、リチウムコバルト複合酸化物に代えて、リチウムマンガン複合酸化物が注目されており、すでにいくつかの提案がなされている。

【0004】

例えば特許文献 1 には、リチウム源およびマンガン原料を含有する分散媒中に、周期表 2A 族元素の水酸化物を配合するスラリーを噴霧乾燥し、これを焼成処理に供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が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2002 - 241132 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 等に記載のリチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質とし

50

て用いた電池では、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性が低いという問題点があることを、本発明者は見出した。

【0007】

本発明は、上記のような従来のリチウム・マンガン複合酸化物の問題点を解決するものである。すなわち、それを正極活物質として用いて得られる二次電池を、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性に優れるリチウム・マンガン複合酸化物およびその製造方法を提供することを目的とする。また、このようなりチウム・マンガン複合酸化物を含む正極活物質を提供することを目的とする。また、この正極活物質を用いたりチウムイオン二次電池用正極を提供することを目的とする。さらに、この正極を用いたりチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は以下の(1)~(5)である。

(1) 下記式(I)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法であって、固体のリチウム源を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、スラリー[1]を得る予備粉碎工程と、

スラリー[1]に含まれる粉碎混合されたリチウム源、ならびにマンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリー[2]を乾燥して、前駆体を得る前駆体調整工程と、

20

前記前駆体を600~1200で焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得る焼成工程と、

を備える、リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

式(I)： $Li_{(x+y)}Mn_{(2-y-p-q)}M^1_pM^2_qO_{(4-a)}$

式(I)において、 M^1 はNi、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 M^2 はB、P、Pb、SbおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $1.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq p \leq 1.0$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ である。

(2) 上記(1)に記載の製造方法によって得られるリチウム・マンガン複合酸化物。

(3) 上記(2)に記載のリチウム・マンガン複合酸化物を含む正極活物質。

30

(4) 上記(3)に記載の正極活物質を用いたりチウムイオン二次電池用正極。

(5) 上記(4)に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解液とを有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、それを正極活物質として用いて得られる二次電池を、常温よりも高い温度雰囲気内で使用したときのサイクル特性に優れるリチウム・マンガン複合酸化物およびその製造方法を提供することができる。また、このようなりチウム・マンガン複合酸化物を含む正極活物質を提供することができる。また、この正極活物質を用いたりチウムイオン二次電池用正極を提供することができる。さらに、この正極を用いたりチウムイオン二次電池を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

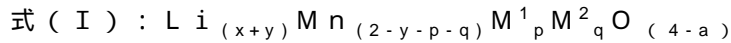
【0010】

本発明について説明する。

本発明は、下記式(I)で表されるリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法であって、固体のリチウム源を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、スラリー[1]を得る予備粉碎工程と、スラリー[1]に含まれる粉碎混合されたリチウム源、ならびにマンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を溶媒に含有させ、その状態で粉碎混合し、得られたスラリー[2]を乾燥して、前駆体を得る前駆体調整工程と、前記前駆体を600~1200で焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得る焼成工程と、を備える、

50

リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法である。



式 (I) において、 M^1 は Ni、Co、Mg、Fe、Al および Cr からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、 M^2 は B、P、Pb、Sb および V からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、 $1.0 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq p \leq 1.0$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ である。

このようリチウム・マンガン複合酸化物の製造方法を、以下では「本発明の製造方法」ともいう。

【0011】

本発明の製造方法では、焼成工程での焼成温度が低く、焼成時間が短くても結晶成長が促進され、平均一次粒子径が大きいリチウム・マンガン複合酸化物が得られる。また、結晶構造外の Li 量（未反応 Li 量）が少ないリチウム・マンガン複合酸化物が得られる。そして、このリチウム・マンガン複合酸化物を用いて、常温よりも高い温度（概ね 60 程度）の雰囲気内でのサイクル特性に優れる（容量維持率が高い）リチウムイオン二次電池を得ることができる。

10

【0012】

本発明の製造方法が備える各工程について、以下に説明する。

【0013】

< 予備粉碎工程 >

本発明の製造方法における予備粉碎工程について説明する。

20

予備粉碎工程では、初めに固体のリチウム源を溶媒に含有させる。

【0014】

リチウム源としては、リチウム原子を含む無機または有機の化合物（すなわち、リチウム化合物）であって固体状のものを用いることができる。リチウム源は常温、常圧の空气中において固体であればよく、水等の溶媒に浸漬させた場合に溶解するものであってもよいが、溶解し難いもの（難溶性のもの）であることが好ましい。

リチウム源として、具体的には、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、塩化リチウムを用いることができる。これらの中でも炭酸リチウムを用いることが好ましい。有害ガスの生成を抑制できるからである。

【0015】

このようリチウム源を溶媒に含有させる。

30

溶媒は特に限定されず、例えば従来公知の溶媒、例えば水（純水等）、エタノール、アセトンなどを用いることができるが、水を用いることが好ましい。

また、リチウム原は、溶媒中の固形分濃度が好ましくは 5 ~ 40 質量%、より好ましくは 10 ~ 35 質量%、さらに好ましくは 15 ~ 25 質量% となるように含有させる。

【0016】

予備粉碎工程では、リチウム源を前記溶媒中に含有させ、その状態で粉碎混合する。

粉碎混合の方法は特に限定されないものの、ビーズミル等を用いた湿式微粉碎機を用いた湿式粉碎法が好ましい。

また、この粉碎は、固形分の平均粒子径 (D_{50}) が $0.50 \mu\text{m}$ 以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。平均粒子径 (D_{50}) が $0.50 \mu\text{m}$ 以下となるように粉碎混合すると、スラリー中で固形分が均一な状態となり易い。また、得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。この平均粒子径は $0.40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.30 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

40

また、平均粒子径は $0.10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。粉碎で粒径を小さくし過ぎると以降の工程でのハンドリングが悪くなるからである。

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径 (D_{50}) は、室温大気中で、スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このス

50

ラリーを30～60%の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒度分布(体積基準)を測定し、その粒度分布から求めたメジアン径を意味するものとする。

【0017】

また、この粉碎は、固形分における D_{90} の粒子径が $0.50\mu\text{m}$ 以下であるラリーが得られるまで行うことが好ましい。この D_{90} の粒子径は $0.40\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.30\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。

なお、ラリー中の固形分の D_{90} の粒子径は、室温大気中で、ラリーにヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、このラリーを30～60%の透過率となるように調節し、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて積算粒径分布(体積基準)を測定し、その積算粒度分布が90%となる粒径を意味するものとする。

【0018】

このようにして得られたラリーを、ラリー[1]とする。

【0019】

<前駆体調整工程>

次に、本発明の製造方法における前駆体調整工程について説明する。

前駆体調整工程では、前記ラリー[1]に含まれる粉碎混合されたりチウム源、ならびにマンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を溶媒に含有させる。

具体的には、例えば、ラリー[1]へ、マンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を添加し、必要に応じてさらに溶媒を加える。

また、例えば、溶媒を用意し、ここへラリー[1]、マンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を添加する。

また、例えばラリー[1]から、これに含まれるリチウム源を分離し、分離したりチウム源、ならびにマンガン源、 M^1 を含む化合物および M^2 を含む化合物を、別の溶媒に添加する。

【0020】

マンガン源としては、マンガン原子を含む無機または有機の化合物(すなわち、マンガン化合物)を用いることができる。例えば、酸化マンガン、炭酸マンガン、炭酸マンガン水和物、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガンを用いることができる。これらの中でも酸化マンガンを用いることが好ましく、 Mn_3O_4 を用いることがより好ましい。工業原料として安価に入手でき、さらに、常温よりも高温での容量維持率がより高いリチウムイオン二次電池が得られる傾向があるからである。

【0021】

M^1 を含む原料としては、Ni、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含む化合物を用いることができる。例えば、塩基性炭酸ニッケル、塩基性炭酸コバルト、マグネシア、ヘマタイト、アルミナ、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、酸化クロムなどを用いることができる。これらの中でもAlを含む化合物を用いることが好ましく、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)をより好ましく用いることができる。工業的に安価に入手でき、結晶構造中のMnとの置換が比較的起こりやすく、常温よりも高温での容量維持率がより高いリチウムイオン二次電池が得られる傾向があるからである。

【0022】

M^2 を含む原料としては、B、P、Pb、SbおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を含む化合物を用いることができる。元素 M^2 は、Bおよび/またはVであることが好ましい。

例えば M^2 がBである場合は、ホウ素を含む原料として、ホウ酸(H_3BO_3)、三酸化二ホウ酸(B_2O_3)を用いることができ、ホウ酸(H_3BO_3)を用いることが好ましい。工業原料として安価に入手できるからである。また、 M^2 を含む原料としては、 P_2O_5 、

10

20

30

40

50

PbO、Sb₂O₃およびV₂O₅などを用いることができる。

M²がBである場合は、後に600～1200で焼結する際の焼結性が高まり、粒子径が成長し、得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率の向上に寄与するものと、本発明者は推定している。

【0023】

また、本発明の製造方法において、M²を含む原料は、焼成工程において、スピネル結晶の生成および成長を促進させると考えられる。すなわち、スピネル結晶の生成過程で元素M²の酸化物が融剤として作用して、結晶の生成および成長を促進し、さらに結晶子の集合体である一次粒子の成長を促進すると考えられる。その結果、比表面積が小さく、きわめて緻密なリチウム・マンガン複合酸化物を得ることができると考えられる。

10

【0024】

前駆体調整工程では、上記のようなリチウム源、マンガン源、M¹を含む化合物およびM²を含む化合物を、後に詳細に説明する式(I)で表される組成のリチウム・マンガン複合酸化物が得られるように溶媒に含有させる。すなわち、原子数が、Li:Mn:M¹:M²=(x+y):(2-y-p-q):p:qの比率となるように溶媒に含有させる。

x、y、pおよびqの範囲等は後述する。

【0025】

これらの原料を含有させる溶媒は特に限定されず、例えば従来公知の溶媒、例えば水(純水等)、エタノール、アセトンなどを用いることができるが、水を用いることが好ましい。

20

また、上記の各原料は、溶媒中の固形分濃度が好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～35質量%、さらに好ましくは15～25質量%となるように含有させる。溶媒中の原料がより均一に分散しやすいからである。

【0026】

本発明の製造方法では、前記スラリー[1]に含まれる粉碎混合されたりチウム源、ならびにマンガン源、M¹を含む原料およびM²を含む原料を前記溶媒中に含有させ、その状態で粉碎混合する。

粉碎混合の方法は特に限定されないものの、ビーズミル等を用いた湿式微粉碎機を用いた湿式粉碎法が好ましい。

30

また、この粉碎は、固形分の平均粒子径(D₅₀)が0.50μm以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。平均粒子径(D₅₀)が0.50μm以下となるように粉碎混合すると、スラリー中で固形分が均一な状態となり易い。また、得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。この平均粒子径は0.40μm以下であることが好ましく、0.30μm以下であることがより好ましく、0.20μm以下であることがさらに好ましい。

また、平均粒子径は0.10μm以上であることが好ましく、0.15μm以上であることがより好ましい。粉碎で粒径を小さくし過ぎると以降の工程でのハンドリングが悪くなるからである。

【0027】

40

また、この粉碎は、固形分におけるD₉₀の粒子径が0.50μm以下であるスラリーが得られるまで行うことが好ましい。このD₉₀の粒子径は0.40μm以下であることがより好ましく、0.30μm以下であることがさらに好ましい。得られるリチウムイオン二次電池における常温よりも高温での容量維持率が高くなる傾向があるからである。

【0028】

このようにして得られたスラリーを、スラリー[2]とする。

【0029】

なお、スラリー[2]中の固形分の平均粒子径(D₅₀)およびD₉₀の粒子径は、前述のスラリー[1]の場合と同様の方法で測定して得た値とする。

【0030】

50

本発明の製造方法では、上記のようにして得られたスラリー〔２〕を乾燥して前駆体を得る。ここでスラリー〔２〕の乾燥はバンド乾燥機、棚型乾燥機などを用いた乾燥方法であってよいが、噴霧乾燥であることが好ましい。噴霧乾燥とは、前記スラリー〔２〕を噴霧し、霧状とした後または霧状としながら、乾燥することである。所望の条件で噴霧乾燥して、得られる前駆体の粒子径を所望の範囲内に調整することができる。

【００３１】

噴霧乾燥の方法は特に制限されず、例えば、高速回転するアトマイザにスラリーを流入させることによってアトマイザのスリットからスラリー成分の液滴を吐出させ、適当な乾燥ガス温度や送風量を用いて飛散した液滴を迅速に乾燥させる方法が挙げられる。このときスラリー流量は好ましくは $0.5 \sim 700 \text{ kg/h}$ 、より好ましくは $1 \sim 600 \text{ kg/h}$ 、さらに好ましくは $300 \sim 550 \text{ kg/h}$ 、アトマイザ回転数は好ましくは $10,000 \sim 40,000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは $20,000 \sim 35,000 \text{ rpm}$ 、さらに好ましくは $28,000 \sim 32,000 \text{ rpm}$ とする。飛散した液滴を迅速に乾燥させるように、適当な温度や送風等の処理が施されるが、乾燥塔上部から下部に向かいダウンフローで乾燥ガスを導入することが好ましい。

噴霧乾燥はスプレードライヤーを用いて行うことが好ましい。また、スプレードライヤーの乾燥用熱風の入口温度を好ましくは $60 \sim 500$ 、より好ましくは $250 \sim 450$ 、さらに好ましくは $300 \sim 400$ 、出口温度を好ましくは $80 \sim 250$ 、より好ましくは $100 \sim 200$ 、さらに好ましくは $130 \sim 160$ とする。

【００３２】

次に、本発明の製造方法における焼成工程について説明する。

焼成工程では、上記のような前駆体調整工程によって得られた前駆体を $600 \sim 1200$ の焼成温度で焼成する。

ここで、焼成方法は酸素含有雰囲気中で行われる方法であれば特に限定されず、例えば従来公知の方法、例えばトンネル炉、マッフル炉、ロータリーキルン等を用いる焼成方法が挙げられる。

【００３３】

また、焼成温度は 650 以上であることが好ましく、 700 以上であることがより好ましく、 750 以上であることがさらに好ましい。

なお、前記前駆体がホウ素を含む場合、 $650 \sim 900$ にて焼成すると、高温サイクル特性が向上する傾向があることを本発明者は見出した。これは、一次粒子の成長（径の増大）が促進され、活物質中のLiの溶出が抑制され、常温よりも高温でのサイクル特性の向上に寄与すると、本発明者は推定している。

また、焼成温度は 850 以下であることが好ましく、 830 以下であることがより好ましく、 800 以下であることがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると結晶構造から酸素が離脱し、電池性能が低下する傾向がある。

【００３４】

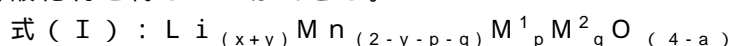
上記のような焼成温度で前記前駆体を焼成する時間は $0.1 \sim 8 \text{ h}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 7 \text{ h}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 4 \text{ h}$ であることがより好ましく、 $1.5 \sim 2.5 \text{ h}$ であることがさらに好ましい。

【００３５】

本発明の製造方法では、焼成工程での焼成温度が低く（ 800 以下程度）、焼成時間が短く（ 3 h 以下程度）でも、結晶成長が促進される傾向がある。そして、平均一次粒子径が高いリチウム・マンガン複合酸化物が得られる。このリチウム・マンガン複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、未反応Li量が少なくなり、常温よりも高温での容量維持率が高くなる。

【００３６】

このような本発明の製造方法によって、下記式（Ⅰ）で表されるリチウム・マンガン複合酸化物を得ることができる。



10

20

30

40

50

式(I)において、 M^1 はNi、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 M^2 はB、P、Pb、SbおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $1.0 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < a < 1.0$ である。

このようなりチウム・マンガン複合酸化物を、以下では「本発明の複合酸化物」ともいう。

【0037】

<本発明の複合酸化物>

本発明の複合酸化物について説明する。

本発明の複合酸化物には、スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物が含まれる。 10

この構造は、立方晶系に属し、空間群Fd-3mの対称性を有し、 LiA_2B_4 の一般式を持つ。理想的な構造では、アニオンであるBが立方最密充填し、その隙間にカチオンが充填されていると考えられる。

スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物として、具体的には、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ ($M: Ni, Co, Mg, Fe, Al$ および Cr からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素)、 $Li_{1.06}Mn_{1.81}Al_{0.10}B_{0.03}O_4$ が例示される。

【0038】

本発明の複合酸化物には、逆スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物が含まれる。

この構造は、空間群Fd-3mをとり、 $LiAMB_4$ (M は遷移元素)の一般式において、Aが四面体サイト、M(遷移元素)とリチウムがランダムに八面体サイトを占める構造と考えられる。 20

逆スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物として、具体的には、 $LiMn(Ni, Co)VO_4$ が例示される。

【0039】

本発明の複合酸化物には、層状岩塩型リチウム・マンガン複合酸化物が含まれる。

この構造は $-NaFeO_2$ 型(空間群R-3m)とも呼ばれ、酸化物イオンが面心立方格子構造をとり、立方最密充填となっている。

層状岩塩型リチウム・マンガン複合酸化物として、具体的には、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ($= Li_2MnNiO_4$)、 $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ ($= Li_2Mn_{2/3}Ni_{2/3}O_4$)が例示される。 30

【0040】

本発明の複合酸化物には、オリビン型リチウム・マンガン複合酸化物が含まれる。

この構造は、 $LiMPO_4$ と表され、MはMnの他、Fe、Co、Ni等の遷移元素が含まれる。

オリビン型リチウム・マンガン複合酸化物として、具体的には、 $LiMnMPO_4$ ($M: Ni, Co$ および Fe からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素)が例示される。

【0041】

このような中でも、本発明の複合酸化物は、スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物であることが好ましい。

【0042】

式(I)においてxは、 $1.0 < x < 2.0$ の範囲であるが、 $1.0 < x < 1.2$ であることが好ましく、 $1.0 < x < 1.1$ であることがより好ましく、 $x = 1.0$ であることがさらに好ましい。xが1.0に近いほどリチウム・マンガン複合酸化物はスピネル型に近い。xが2.0に近いほどのリチウム・マンガン複合酸化物は層状岩塩型に近い。 40

【0043】

式(I)においてyは、 $0 < y < 0.2$ の範囲であるが、 $0 < y < 0.2$ であることが好ましく、 $0.05 < y < 0.15$ であることがより好ましい。

yは、Mnと置換しているLi量を意味する。本発明の複合酸化物はMnの一部がLiと置換していることが好ましい。リチウムイオン電池の正極活物質として用いられるリチウム・マンガン複合酸化物の組成式におけるLiの原子数(組成比)の理論値より過剰の 50

Liが含まれていることが好ましい。この場合、過剰のLiの一部または全部に見合う分だけMn量を少なくすることにより、Liの少なくとも一部がMnと置換した構造をとる。

Liの置換量(y)が多くなると、電池の充放電容量は若干低下するものの、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。しかしながら、yが0.2より大きくなっても常温よりも高温でのサイクル特性は大きくは向上し難い傾向がある。また、スピネル型の場合、Li総量(x+y)が1.0未満になると不純物となる異相が生成され、電池の充放電性能が低下する傾向がある。

【0044】

式(I)において、元素M¹はNi、Co、Mg、Fe、AlおよびCrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。これらのうち、特に好ましい元素はAlである。

10

【0045】

M¹の置換量であるp(M¹として複数種類の元素を含む場合は、それらの合計)は0

1、好ましくは0.02

0.2、より好ましくは0.1程度である。正極活物質として用いたときに、一定の放電容量を確保し、常温よりも高温でのサイクル特性を維持することができるからである。なお、M¹の置換量が多くなり過ぎると、正極活物質として用いたときの電池の常温よりも高温でのサイクル特性は向上するものの、電池の放電容量が低下してしまう場合がある。

なお、pは0となる場合がある。この場合、本発明の複合酸化物はM¹を含まない。すなわち、本発明の複合酸化物は、Li_(x+y)Mn_(2-y-q)M²_qO_(4-a)で表される組成となる場合もある。

20

【0046】

式(I)において、元素M²はB、P、Pb、SbおよびVからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。これらのうち、特に好ましい元素はBである。

【0047】

M²の置換量であるq(M²として複数種類の元素を含む場合は、それらの合計)は0q1、好ましくは0.0005q0.1、より好ましくは0.005q0.05、さらに好ましくは0.03程度である。正極活物質として用いたときに、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向があるからである。なお、M²の置換量qが低すぎると結晶成長が弱まる傾向があり、逆に置換量qが高すぎると正極活物質として用いたときのリチウムイオン二次電池の放電容量が低下する傾向がある。

30

なお、qは0となる場合がある。この場合、本発明の複合酸化物はM²を含まない。すなわち、本発明の複合酸化物は、Li_(x+y)Mn_(2-y-p)M¹_pO_(4-a)で表される組成となる場合もある。また、さらにM¹を含まない場合、本発明の複合酸化物は、Li_(x+y)Mn_(2-y)O_(4-a)で表される組成となる。

【0048】

また、式(I)において、aはO(酸素)の欠損量を示している。

式(I)においてaは0a1.0を満たし、a=0であることが好ましい。

酸素欠損量が小さいと(すなわちaが小さいと)充放電試験における3.2V以下容量が小さくなる傾向がある。酸素欠損量が小さいと結晶構造が安定し、常温よりも高温でのサイクル特性が向上する傾向がある。

40

【0049】

本発明の複合酸化物は、二次粒子の集合体であり、二次粒子は一次粒子の集合体である。

ここで、結晶子(単結晶部)の集合体であり、5000倍のSEM観察において視認できる最少の粒子単位を一次粒子、また一次粒子が焼結してなる、ハンドリングにおいて一粒の粒子として振る舞う粒子を二次粒子と定義する。

【0050】

本発明の複合酸化物は、一次粒子径が0.1~5.0μmのものであることが好ましく

50

、 $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ のものであることがより好ましく、 $1.2 \sim 1.6 \mu\text{m}$ のものであることがさらに好ましくい。

ここで一次粒子径とは、前述の一次粒子（結晶子の集合体）のメジアン径を意味するものとする。

また、一次粒子径のメジアン径は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、本発明の複合酸化物を倍率30万倍で写真撮影し、得られた写真から任意に500個を選び、ノギスを用いて各々の投影面積円相当径を測定して粒度分布を求め、それより平均粒子径（メジアン径）を算出して求める値とする。

【0051】

本発明の複合酸化物は、二次粒子径が $2 \sim 30 \mu\text{m}$ のものであることが好ましく、 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ のものであることがより好ましく、 $12 \sim 17 \mu\text{m}$ のものであることがさらに好ましくい。

ここで二次粒子は、前述のように一次粒子が焼結してなるものである。

また、二次粒子径とは、二次粒子のメジアン径を意味するものとする。

また、二次粒子径は、次の方法で測定した値を意味するものとする。

初めに、室温大気中で、本発明の複合酸化物をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に添加し、超音波分散し攪拌することで分散させてスラリーとする。次に、このスラリーを80～90%の透過率となるように調節した後、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定する。このようにして測定した粒度分布から求めたメジアン径を、本発明の複合酸化物における二次粒子径とする。

【0052】

本発明の複合酸化物はBET比表面積が $0.1 \sim 2.0 \text{m}^2/\text{g}$ のものであることが好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ のものであることがより好ましく、 $0.2 \sim 0.4 \text{m}^2/\text{g}$ のものであることがさらに好ましくい。

BET比表面積は、連続流動法によるBET1点法測定で求める値とする。具体的には、使用する吸着ガスおよびキャリアガスは共に、窒素、空気およびヘリウムの混合ガスであり、試料を前記混合ガスにより450以下の温度で過熱脱気し、次いで液体窒素により冷却して前記混合ガスを吸着させ、室温に戻して吸着された窒素ガスを脱着させ、熱伝導度検出器によって検出し、脱着ピークとしてその量を求め、試料の比表面積として算出する。このようなBET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置を用いて測定

することができる。

本発明において、単に「比表面積」と記した場合、「BET比表面積」を意味するものとする。

【0053】

また、本発明の複合酸化物を正極活物質として用いてなる二次電池の初期放電容量は、 90mAh/g 以上、好ましくは 100mAh/g 以上、より好ましくは 103mAh/g 以上、より好ましくは 105mAh/g 以上、さらに好ましくは 107mAh/g 以上となり得る。

なお、本発明においてリチウムイオン二次電池の初期放電容量（ mAh/g ）は、次のように測定するものとする。

初めに、本発明の複合酸化物を85質量%、アセチレンブラックを7.5質量%、ポリフッ化ビニリデンを7.5質量%の割合で秤量し、ノルマルメチルピロリドンに分散させて合剤を得る。そして、得られた合剤を約0.1mmの厚さとなるようにA1箔上に塗布して、約110で真空乾燥した後、14mmのポンチを用いて打ち抜き、正極を作製する。

次に、得られた正極を試験極とし、この試験極とリチウム金属箔（厚さ $0.2 \mu\text{m}$ ）とをセパレーター（商品名：セルガード）を介してコイン型電池ケース内に積層して配置した後、体積比1：1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解した電解液を注入して試験用コインセルを作成する。

次に、このようにして作成した試験用コインセルについて初期放電容量を測定する。具

10

20

30

40

50

体的には、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充電（すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応）を上限 4.3 V で行い、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （ 0.1 C 相当）の定電流放電（すなわち、正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応）を下限 3.0 V で行った際の正極活物質単位質量あたりの初期放電容量（ $\text{mA h} / \text{g}$ ）を測定する。

本発明では、このようにして測定して得た値を、初期放電容量とする。

【0054】

また、本発明の複合酸化物を正極活物質として用いてなる二次電池の高温でのサイクル容量維持率は 96.0% 以上、好ましくは 96.5% 以上、より好ましくは 97.0% 以上、さらに好ましくは 97.5% 以上となり得る。

なお、本発明において二次電池の常温よりも高温でのサイクル容量維持率（ $\%$ ）は、次のように測定するものとする。

初めに、上記のリチウムイオン二次電池の初期放電容量（ $\text{mA h} / \text{g}$ ）を測定する場合と同様の方法で試験用コインセルを作成する。

そして、得られたリチウム電池を 60 の恒温槽に設置し、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充電を上限 4.3 V 、下限 3.0 V で繰り返し行い、1サイクル目の放電容量（初期放電容量）に対する、 100 サイクル目の放電容量の割合（ $\%$ ）を、常温よりも高い温度でのサイクル容量維持率とする。

【0055】

以上のような本発明の複合酸化物は、結晶が十分に成長しているため、これを正極活物質として用いた場合、電解液と接触したときに電解液中に溶解する Li の量が、従来のリチウム・マンガン複合酸化物に比べて高温でも少なくなる。その結果、常温よりも高い温度でのサイクル特性の向上を図ることができると考えられる。

【0056】

< 本発明の正極活物質 >

本発明の正極活物質について説明する。

本発明の正極活物質は、本発明の複合酸化物を用いた非水系電解質二次電池用正極活物質である。

本発明の正極活物質は、本発明の複合酸化物を 80 質量%以上含むことが好ましく、 90 質量%以上含むことがより好ましく、実質的に 100 質量%含む、すなわち本発明の複合酸化物からなることがさらに好ましい。

【0057】

< 本発明の正極およびその製造方法 >

本発明の正極は、本発明の正極活物質を用いてなるものであれば、例えば従来公知の正極と同様の態様であってよい。例えば、本発明の正極活物質に必要なに応じて導電助剤、結着剤などを添加し混合したものからなる層を集電体上に形成してなるものが挙げられる。具体的には、本発明の正極活物質に導電助剤、結着剤および N -メチルピロリドンなどの有機溶媒を混練してインク（スラリー）を調製し、このインクを集電体のアルミ箔に塗布し乾燥した後、ローラープレス機にかけることにより得ることができる。ローラープレス機にかけることによって、正極活物質と集電体との接触を良くすると共に正極活物質の密度を高めることができる。また、本発明の正極活物質に導電助剤および結着剤を充分混合したのち、ローラープレスでシート状に成形して正極を得ることができる。

ここで、導電助剤として、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）やアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などが挙げられる。

また、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンゴム、フッ素ゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などが挙げられる。

また、集電体についても限定されず、例えば従来公知のネット状、シート状、フィルム状のものを用いることができる。

【0058】

< 本発明の二次電池 >

本発明の二次電池について説明する。

本発明の二次電池は、正極として本発明の正極を用いること以外は、通常のリチウムイオン二次電池と同様の構成であってよく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型などであってよい。すなわち、正極、負極および非水系電解質を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば電池缶内に封入されている。正極および負極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用し、充電時には、リチウムイオンが負極中に吸蔵され、放電時には負極から離脱する。

【0059】

負極は特に限定されず、例えば従来公知の負極と同様の態様であってよい。例えば、負極活物質としては、リチウムやリチウム - アルミニウムで代表されるリチウム合金を用いることができ、また、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などのリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる炭素系材料を用いることもできる。例えば集電体は、正極の場合と同様のものを用いることができる。

10

負極は、負極活物質がリチウムやリチウム合金の場合は、そのまま用いるか、あるいは集電体に圧着することによって製造することができる。また、負極活物質がリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素系材料（グラファイト、カーボンブラックなど）の場合は、必要に応じて正極の場合と同様の結着剤を負極活物質に添加して混合し、溶剤を用いてペースト状にし、得られた負極合剤含有ペーストを銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって製造することができる。

20

【0060】

非水系電解質としては有機系電解質、ポリマー電解質、固体電解質などを用いることができる。ここで、有機系電解質とはリチウム塩が非水溶媒に加えられたものであり、ポリマー電解質とは、リチウム塩が高分子化合物に加えられたものである。

【0061】

ここで、リチウム塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が挙げられる。これらの中でも LiBF_4 （四フッ化ホウ酸リチウム）は、電解質中に存在する水分との反応性がより低いので、安全性により優れ、サイクル特性、レート特性（高率放電特性）および初期特性などの優れたリチウム電池を得易い。

30

有機系電解質中のリチウム塩の濃度は $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ がより好ましい。非水系電解質のイオン電導率が高くなり、非水系電解質中にリチウム塩が析出し難く、高性能な電池性能を備えるリチウム電池が得られるからである。

【0062】

有機系電解質の非水溶媒としては、例えば従来公知のものを用いることができ、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネートおよびビニレンカーボネートの混合溶媒を好ましく使用することができる。エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンおよびプロピレンカーボネートは、誘電率が高いことから、イオン伝導を確実に起こすことができ、さらに、非水溶媒にビニレンカーボネートを含有させることにより、充電時において、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンおよびプロピレンカーボネートの分解を確実に抑制可能なビニレンカーボネート由来の皮膜を負極上に形成できるので、充電をより十分に行うことができる。

40

【0063】

有機系電解質は、リチウム塩および非水溶媒の他に、さらに他の有機溶媒を含んでもよい。

【0064】

非水系電解質をポリマー電解質とする場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化された

50

マトリクス高分子化合物を含むが、このマトリクス高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体などのエーテル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂などを単独、もしくは混合して用いることができる。

これらの中で、酸化還元安定性の観点などから、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂を用いることが好ましい。

【0065】

ポリマー電解質の作製は特に限定されないが、例えば、マトリックスを構成する高分子化合物、リチウム塩および溶媒を混合し、加熱して溶融・溶解する方法が挙げられる。また、混合用有機溶媒に、高分子化合物、リチウム塩、および溶媒を溶解させた後、混合用有機溶媒を蒸発させる方法、重合性モノマー、リチウム塩および溶媒を混合し、紫外線、電子線または分子線などを照射して、重合性モノマーを重合させ、ポリマーを得る方法などを挙げることができる。

ポリマー電解質中の溶媒の割合は10～90質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。このような割合であると、導電率が高く、機械的強度が強く、フィルム化しやすい。

【0066】

固体電解質としては、例えばリチウムイオンを含む酸化物系急冷ガラス、硫化物ベースのオキシスルフィド系超イオン伝導ガラスなどのガラス系固体電解質、ポリエーテルなどの高分子に、Li塩が溶解・分散した高分子固体電解質などが挙げられる。

また高分子固体電解質は、溶媒成分を含むゲル状であってもよい。

【0067】

本発明の二次電池は、正極と負極とが直接接触することを防ぐセパレータを有することが好ましい。

セパレータは特に限定されず、例えば従来公知のものを用いることができ、例えば織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜などが挙げられる。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、なかでもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

なお、非水系電解質として有機系電解質またはポリマー電解質を用いる場合、通常セパレータが使用されるが、固体電解質の場合、セパレータを使用せずに固体電解質をセパレータとしてもよい。

【0068】

本発明の二次電池の製造方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法で製造することができる。例えば、リチウム電池用セパレータを介して本発明の正極と前記負極とを積層する前または積層した後に非水系電解質を注液し、最終的に、外装材で封止することによって製造することができる。外装材としては、例えば、ニッケルメッキした鉄、ステンレススチール、アルミニウム、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルム等が挙げられる。

【実施例】

【0069】

以下に本発明の実施例および比較例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0070】

<実施例1>

リチウム源として Li_2CO_3 、マンガン源として Mn_3O_4 、アルミニウム源として $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ホウ素源として H_3BO_3 を用意した。そして、それぞれの原料を、最終的に得られるリチウム・マンガン複合酸化物の組成が、 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.10}\text{B}_{0.03}\text{O}_4$

10

20

30

40

50

となるように秤量した。

【0071】

次に、 Li_2CO_3 に、固形分濃度が20質量%となるように純水を加え、攪拌混合した後、湿式粉碎機（アシザワファインテック社製：スターミルラボスターLMZ-06）を用いて粉碎し、スラリー[1]を得た。ここで、スラリー[1]中の固形分の平均粒子径（メジアン径）が $0.28\ \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

なお、スラリー[1]中の固形分の平均粒子径（メジアン径）は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所：LA-950v2）を用いて求めた。具体的には室温大気中で、スラリー[1]にヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を添加し、超音波分散および攪拌によって分散させ、30~60%の透過率となるように調節した後、上記の装置を用いて屈折率1.43の条件で、積算粒度分布（体積基準）を測定して求めた。

10

【0072】

次に、スラリー[1]へ、秤量したマンガン源（ Mn_3O_4 ）、アルミニウム源（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）、ホウ素源（ H_3BO_3 ）を加えた後、固形分濃度が20質量%となるように純水を加えた。そして、湿式粉碎機（アシザワファインテック社製：スターミルラボスターLMZ-06）を用いて粉碎し、スラリー[2]を得た。ここで、スラリー[2]中の固形分の平均粒子径（メジアン径）が $0.19\ \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

なお、スラリー[2]中の固形分の平均粒子径（メジアン径）は、上記のスラリー[1]と同様にして求めた。ただし、屈折率は2.20の条件で測定した。

【0073】

20

次に、スラリー[2]について、ディスク型スプレードライヤー（大川原化工機社製：L-8型スプレードライヤー）を用いて噴霧乾燥を行った。ここで乾燥ガスとして空気を用いた。また、サイクロン差圧が $0.7\ \text{kPa}$ となるよう調整し、乾燥ガスの入口温度は200に調整した。スラリー流量は $3\ \text{kg/h}$ 、アトマイザ回転数は28,000rpmとした。このような噴霧乾燥を行うことで、粒子状の前駆体を得た。

【0074】

次に、得られた前駆体を780で2時間空気中にて焼成することで、目標組成のリチウム・マンガン複合酸化物（以下「複合酸化物[]」ともいう）を得た。

【0075】

得られた複合酸化物[]について、全自動BET比表面積測定装置（マウンテック製：Mac sorb HM model-1220）を用いてBET比表面積を測定した。測定条件は前述の通りである。

30

結果を第1表に示す。

【0076】

得られた複合酸化物[]について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて一次粒子径を測定した。測定条件は前述の通りである。

結果を第1表に示す。

【0077】

得られた複合酸化物[]について、Cu-K線を用い、Siを内部標準として使用し、粉末X線回折測定を実施して格子定数を求めた。X線回折測定には、試料水平型多目的X線回折装置（株式会社リガク製「Ultima IV」）を使用した。

40

結果を第1表に示す。

【0078】

得られた複合酸化物[]について、未反応Li量を測定した。具体的には、複合酸化物20gに対して純水80gを加え、60に加温して1時間攪拌保持した後、濾過分離を行い、濾液中のLi量についてIPC発光分光分析装置（SSI社製、型番：SPS5520）を用いて濃度測定して、未反応Li量を算出した。

結果を第1表に示す。

【0079】

次に、このような方法で得られた複合酸化物[]を用いてリチウムイオン二次電池を

50

作製し、電池評価を行った。

【0080】

<初期放電容量の測定>

複合酸化物[]を85質量%、アセチレンブラックを7.5質量%、ポリフッ化ビニリデンを7.5質量%の割合で秤量し、ノルマルメチルピロリドンに分散させて合剤を得た。そして、得られた合剤を約0.1mmの厚さとなるようにAl箔上に塗布して、約110 で真空乾燥した後、14mm のポンチを用いて打ち抜き、正極を作製した。

得られた正極を試験極とし、この試験極とリチウム金属箔(厚さ0.2μm)とをセパレーター(商品名:セルガード)を介してコイン型電池ケース内に積層して配置した後、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解した電解液を注入して試験用コインセルを作成した。

10

このようにして作成した試験用コインセルについて初期放電容量を測定した。具体的には、0.5mA/cm²の定電流充電(すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応)を上限4.3Vで行い、0.5mA/cm²(0.1C相当)の定電流放電(すなわち、正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応)を下限3.0Vで行った際の正極活物質単位質量あたりの初期放電容量(mAh/g)を測定した。

その結果を第2表に記す。

【0081】

<60・100サイクル容量維持率の測定>

試験用コインセルを60 の恒温槽に設置し、上記の初期充放容量の測定と同様に、充電電位4.3Vまで、放電電位3.0Vまでの電位規制の条件で0.5mA/cm²の定電流充電を100回行い、容量維持率を次式により求めた。

20

$$\text{容量維持率(\%)} = (100 \text{ 回目の放電容量} / 1 \text{ 回目の放電容量}) \times 100$$

測定結果を第2表に示す。

【0082】

<比較例1>

リチウム源としてLi₂CO₃、マンガンを源としてMn₃O₄、アルミニウム源としてAl(OH)₃、ホウ素源としてH₃BO₃を用意した。そして、それぞれの原料を、最終的に得られるリチウム・マンガ複合酸化物の組成が、Li_{1.06}Mn_{1.81}Al_{0.10}B_{0.03}O₄となるように秤量した。

30

【0083】

次に、秤量したこれらの原料をよく混合し、固形分濃度が20質量%となるように純水を加え、攪拌混合した後、湿式粉砕機(アシザワファインテック社製:スターミルラポスターLMZ-06)を用いて粉砕し、スラリー[3]を得た。ここで、スラリー[3]中の固形分の平均粒子径(メジアン径)が0.33μmになるまで粉砕した。

なお、スラリー[3]中の固形分の平均粒子径(メジアン径)は、実施例1におけるスラリー[2]と同様の方法で測定して求めた。

【0084】

次に、スラリー[3]について、ディスク型スプレードライヤー(大川原化工機社製:L-8型スプレードライヤー)を用いて噴霧乾燥を行った。ここで乾燥ガスとして空気を用いた。また、サイクロン差圧が0.7kPaとなるよう調整し、乾燥ガスの入口温度は200 に調整した。スラリー流量は3kg/h、アトマイザ回転数は28,000rpmとした。このような噴霧乾燥を行うことで、粒子状の前駆体を得た。

40

【0085】

次に、得られた前駆体を780 で2時間空気中にて焼成することで、目標組成のリチウム・マンガ複合酸化物(以下「複合酸化物[]」ともいう)を得た。

そして、得られた複合酸化物[]について、前述の複合酸化物[]と同様の方法で、BET比表面積、一次粒子径、格子定数、未反応Li量、初期放電容量、容量維持率を求めた。

測定結果を第1表、第2表に示す。

50

【 0 0 8 6 】

【 表 1 】

第1表

	BET比表面積(m ² /g)	平均一次粒子径(μm)	格子定数(Å)	未反応Li量(mg/g)
実施例1	0.33	1.4	8.2054	0.43
比較例1	0.78	0.8	8.2078	0.92

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

第2表

	初期放電容量(mAh/g)	100サイクル容量維持率(%)
実施例1	107.8	97.8
比較例1	113.4	90.4

【 0 0 8 8 】

比較例1に対して、実施例1のリチウムイオン二次電池は、60での容量維持率が高くなった。

これは実施例1の複合酸化物[]の方が、平均一次粒子径が高く、格子定数が低いことと関連していると考えられる。すなわち、複合酸化物[]は結晶成長が促進され、平均一次粒子径が高くなるため、未反応Li量が少なくなり、容量維持率の向上したものと考えられる。また、複合酸化物[]では結晶性が進行し、酸素欠損量が低下(格子定数が低下)したため、容量維持率が向上したものと考えられる。

【 0 0 8 9 】

また、実施例1のリチウムイオン二次電池の容量維持率の向上には、BET比表面積の低下も影響していると考えられる。すなわち、第1表より、比較例1の複合酸化物[]よりも実施例1の複合酸化物[]の方がBET比表面積が小さくなっていることがわかる。実施例1の場合、BET比表面積が小さいため、電解液との接触面積が小さくなり、Mn溶出量が少なくなり、容量維持率は高まったと考えられる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 特開2007-200683(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 45/00

H01M 4/505

(54)【発明の名称】リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法、その製造方法によって得られるリチウム・マンガン複合酸化物を含む二次電池用正極の製造方法、およびそれを正極として用いるリチウムイオン二次電池の製造方法