

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4639573号
(P4639573)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int. Cl. F 1
HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/52 1 O 2

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-77386 (P2003-77386)
 (22) 出願日 平成15年3月20日(2003.3.20)
 (65) 公開番号 特開2004-6267 (P2004-6267A)
 (43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)
 審査請求日 平成18年2月13日(2006.2.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-82968 (P2002-82968)
 (32) 優先日 平成14年3月25日(2002.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (72) 発明者 中根 堅次
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $Li [Ni_{(x-y)} Li_{(1/3-2x/3)} Mn_{(2/3-x/3-y)} Co_{2y}] O_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 1/6$ 、 $x > y$) により表される - NaFeO₂ 型 である層状構造を有する化合物からなる非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、ニッケル含有量が70.98重量%以上78.6重量%未満である三酸化ニッケルを含み、焼成により上記化合物を構成しうる混合物を焼成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の製造方法により得られる非水二次電池用正極活物質。

10

【請求項3】

請求項2に記載の非水二次電池用正極活物質を用いてなることを特徴とする非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水二次電池用正極活物質の製造方法およびその製造方法による非水二次電池用正極活物質およびこれを用いた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

20

非水二次電池には正極活物質が用いられている。

電子機器のポータブル化、コードレス化の急速な進行に伴い、従来の二次電池より小型で軽量、大容量を実現できる非水二次電池の開発が進められている。その中でリチウム二次電池は、既に携帯電話やノートパソコン等の電源として実用化されており、さらに自動車用や通信電力バックアップ用の電源として大型化、高出力化が検討されている。

【0003】

非水二次電池用正極活物質としては、従来から例えばスピネル型リチウムマンガン酸化物が用いられているが、より大容量の非水二次電池を製造することができる正極活物質が求められていた。

【0004】

このような状況の中で、ニッケルとマンガンとを含み、層状構造を有する組成式 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [Ohzukuら、Chemistry Letters、642(2001)] や $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [Ohzukuら、Chemistry Letters、744(2001)] また、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$)、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) で表される [Luら、第42回電池討論会予稿集、講演番号2I12、42(2001)] 新しい化合物が上述のような問題点を解決し得る非水二次電池用正極活物質として提案され、注目されている。

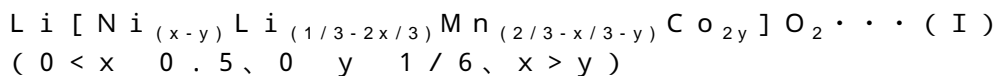
【0005】

これらの化合物を合成するためのニッケル源とマンガン源として、従来はニッケル化合物とマンガン化合物を混合して用いても層状構造を有する前記化合物を得ることができないと考えられており、ニッケルとマンガンの複合水酸化物が用いられていた。しかしながら、該複合水酸化物中の2価のマンガンが容易に酸化されて3価となってしまうため、該複合水酸化物の合成条件の制御とその後のハンドリングを行う雰囲気制御を厳密に行う必要があり、該複合水酸化物の製造が困難であった。該複合水酸化物を使用することなく、層状構造を有する上記化合物からなる非水二次電池用正極活物質を簡便に製造する方法が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、組成式



により表され層状構造を有する化合物からなる非水二次電池用正極活物質を簡便に製造する方法、およびこれを用いて得られる非水二次電池用正極活物質、およびこれを用いてなる非水二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ニッケルとマンガンとを含み層状構造を有し組成式 (I) で表される化合物からなる非水二次電池用活物質の製造方法について鋭意検討を行った結果、ニッケル源として三酸化ニッケルを用いることにより、前記非水二次電池用活物質が簡便に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、組成式 $\text{Li}[\text{Ni}_{(x-y)}\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3-y)}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1/6$ 、 $x > y$) により表される層状構造を有する化合物からなる非水二次電池用正極活物質の製造方法であって、三酸化ニッケルを含み、焼成により上記化合物を構成しうる混合物を焼成することを特徴とする非水二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。また、本発明は、上記記載の製造方法により得られた非水二次電池用正極活物質を提供する。さらに、本発明は、上記記載の非水二次電池用正極活物質を用いる非水二次電池を提供する。

【0009】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、組成式(I)により表され層状構造を有する化合物からなる非水二次電池用正極活物質の製造方法であり、該化合物を焼成により構成しうる混合物が三酸化ニッケルを含むことを特徴とする。ここで三酸化ニッケルとは、厳密に組成式 Ni_2O_3 により表わされる化合物のみを意味するものではなく、ニッケル含有量が78.6重量%よりも低い(Ni と O のモル比 $Ni/O < 1$ を意味する。)ニッケル酸化物を含むものである。三酸化ニッケルは、市販されており、市販の三酸化ニッケルの中にはX線回折測定結果がJCPDSカードNo. 14-0481に示される Ni_2O_3 とは異なり、同カードNo. 4-0835に示される NiO に近い粉末X線回折パターンを与えるものがあるが、ニッケル含有量が78.6重量%未満であれば、本発明の製造方法においては三酸化ニッケルである。

10

【0010】

本発明における非水二次電池用正極活物質は、層状構造を有し、組成式(I)で表される化合物からなるが、組成式(I)において $y > 0$ 、即ち Co を含有すると、室温での放電容量とサイクル特性が向上するので好ましい。また、組成式(I)において $x < 0.5$ 、即ち Ni 含有量 $< Mn$ 含有量で遷移金属サイトに Li を含むと、高温でのサイクル特性が向上するのでより好ましい。 x が0.4以下では放電容量が低下する可能性があるので、 x の範囲としては $0.4 < x < 0.5$ がさらに好ましく、同時に $y > 0$ とすることがさらに一層好ましい。また、リチウム、ニッケル、マンガン、およびコバルトの各サイトを、これら4種の元素とは異なる元素である Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Zr 、 Sn 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Ag 、 Zn 等で各サイトの50モル%以内の範囲で置換してもよい。また、酸素についても、5モル%以内の範囲でハロゲンや硫黄、窒素で置換してもよい。

20

【0011】

ここで、層状構造とは、例えばElectrochemical and Solid-State LettersのVol. 4(2001年)、第A200~A203頁に記載されており、X線回折により結晶構造が $-NaFeO_2$ 型であると同定される構造をいう。

【0012】

本発明の製造方法においては、混合物に三酸化ニッケルが含まれれば、リチウム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、および必要に応じて含有する元素を含む化合物との組合せは特に限定されるものではない。ニッケル以外の金属元素を含む化合物としては、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、有機金属化合物、アルコキシドを例示することができるが、これらに限定されるものではない。ニッケル源としては実質的にすべて三酸化ニッケルであることが好ましい。本発明の製造方法における混合物は、前記化合物を混合して製造することができる。

30

【0013】

本発明の製造方法において、原料の混合方法については公知の方法を用いることができる。混合は乾式でも湿式でも行なうことができるが、より簡便な乾式混合が好ましく、乾式混合としては、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、乾式ボールミル等工業的に通常行われる公知の方法によって行うことができる。

40

【0014】

混合物を必要に応じて圧縮成形した後、600 以上1200 以下の温度範囲、好ましくは800 以上1100 以下、さらに好ましくは900 以上1050 以下の温度範囲で2時間から30時間保持して焼成することにより、組成式(I)により表され層状構造を有する化合物からなる非水二次電池用正極活物質を製造することができる。その際、焼成容器が破損しない範囲で急速に保持温度まで到達させることが好ましい。また、焼成の雰囲気は空気、酸素、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスを用いることができるが、酸素が含まれている雰囲気が好ましい。焼成の後、振動ミル、ジェットミル、乾式

50

ボールミル等の工業的に通常行われる公知の方法によって、所定の粒度に調整することができる。

【0015】

以下に本発明の非水二次電池用正極活物質をリチウム二次電池の正極に用いる場合を例として、電池を作製する際の好適な構成について説明する。

本発明の実施態様の一つであるリチウム二次電池の正極は、本発明の非水二次電池用活物質を含み、さらに導電材としての炭素質材料、バインダーなどを含む正極合剤を正極集電体に担持させて製造することができる。

【0016】

該炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いてもよい。

10

【0017】

バインダーとしては通常は熱可塑性樹脂が用いられ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、P V D Fということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、P T F Eということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などが挙げられる。これらをそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0018】

また、バインダーとしてフッ素樹脂とポリオレフィン樹脂とを、正極合剤中の該フッ素樹脂の割合が1～10重量%であり、該ポリオレフィン樹脂の割合が0.1～2重量%となるように、本発明の正極活物質と組み合わせると、集電体との結着性に優れ、また外部加熱に対する安全性をさらに向上できるので好ましい。

20

【0019】

正極集電体としては、A l、N i、ステンレスなどを用いることができるが、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でA lが好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し、正極集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして固着する方法が挙げられる。

【0020】

本発明の実施態様の一つであるリチウム二次電池の負極としては、例えばリチウム金属、リチウム合金またはリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料などを用いることができる。リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料；正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが行える酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。

30

【0021】

炭素質材料の形状は、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよく、必要に応じてバインダーとして熱可塑性樹脂を添加することができる。熱可塑性樹脂としては、P V D F、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

40

【0022】

負極として用いられる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物としては、例えば周期律表の第13、14、15族元素の酸化物などが挙げられる。これらについても、必要に応じて導電材として炭素質材料を、バインダーとして熱可塑性樹脂を添加することができる。

【0023】

負極集電体としては、C u、N i、ステンレスなどを用いることができるが、特にリチウム二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でC uが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し、負極集電体上に塗布乾燥後プレス

50

するなどして固着する方法が挙げられる。

【0024】

本発明の実施態様の一つであるリチウム二次電池で用いるセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン、芳香族アラミドなどの材質からなり多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。該セパレータの厚みは電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるという点で、機械的強度が保たれる限り薄いほど好ましく、10～200 μm程度が好ましい。

【0025】

本発明の実施態様の一つであるリチウム二次電池で用いる電解質としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液、または固体電解質のいずれかから選ばれる公知のものを用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち一種あるいは二種以上の混合物が挙げられる。

【0026】

本発明の実施態様の一つであるリチウム二次電池で用いる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エ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、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものをを用いることができるが、通常はこれらのうちの二種以上を混合して用いる。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。

【0027】

環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。

【0028】

また、特に優れた安全性向上効果を得られる点で、 LiPF_6 等のフッ素を含むリチウム塩および/またはフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解質を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル等のフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、大電流放電特性にも優れており、さらに好ましい。

【0029】

固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの高分子電解質を用いることができる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ などの硫化物電解質、または $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ などの硫化物を含む無機化合物電解質を用いると、安全性を高めることができることがある。

【0030】

10

20

30

40

50

なお、本発明の非水二次電池の形状は特に限定されず、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

【0031】

また、外装として負極または正極端子を兼ねる金属製ハードケースを用いずに、アルミニウムを含む積層シート等からなる袋状パッケージを用いてもよい。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、特に断らない限り、充放電試験用の電極と平板型電池の作製、粉末X線回折測定は下記の方法により行った。

【0033】

(1) 充放電試験用の平板型電池の作製

正極活物質と導電材のアセチレンブラックの混合物に、バインダーとしてPVDFの1-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPということがある。)溶液を、活物質：導電材：バインダー=86：10：4(重量比)の組成となるように加えて混練することによりペーストとし、正極集電体となる#100ステンレスメッシュに該ペーストを塗布して150で8時間真空乾燥を行い、正極を得た。

【0034】

得られた正極に、電解液としてエチレンカーボネート(以下、ECということがある。)とジメチルカーボネート(以下、DMCということがある。)とエチルメチルカーボネート(以下、EMCということがある。)との30：35：35(体積比)混合液にLiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解したもの(以下、LiPF₆/EC+DMC+EMCと表すことがある。)、セパレータとしてポリプロピレン多孔質膜を、また負極として金属リチウムを組み合わせて平板型電池を作製した。

【0035】

(2) 粉末X線回折測定

参考例1、実施例2~4については理学電機株式会社製RU200型を使用し、参考例5および実施例6については理学電機株式会社製RINT型を使用し、以下の条件で測定を行った。

X線 : CuK

電圧 - 電流 : 40kV - 30mA (RU200)、140mA (RINT)

測定角度範囲 : $2\theta = 10 \sim 90^\circ$

スリット : DS - 1° 、RS - 0.3mm、SS - 1°

ステップ : 0.02 $^\circ$

【0036】

参考例1

(1) 正極活物質の合成

まず三酸化ニッケル(林純薬工業株式会社製、ニッケル含有量73.4重量%、BET比表面積134m²/g;粉末X線回折測定結果を図1に示した。)、炭酸マンガ(和光純薬工業株式会社製、試薬特級、マンガ含有量46.4重量%)、水酸化リチウム(本荘ケミカル株式会社製)を各元素のモル比がLi:Ni:Mn=1.0:0.5:0.5となるように秤取した後、乳鉢でよく混合した。得られた混合粉体を箱型炉に入れて、空气中において1000で15時間保持して焼成することで、非水二次電池用正極活物質E1(組成式(I)においてx=0.5、y=0の場合であり、Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O₂)を得た。E1の粉末X線回折測定結果を図2に示した。E1はOhzukuらの報告(Chemistry Letters、744(2001))と同様の層状構造を有することが確認された。

【0037】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子E1を用いて平板型電池を作製し、以下の条件で定電流定電圧充電

10

20

30

40

50

、定電流放電による充放電試験を実施した。

充電最大電圧 4.3 V、充電時間 8 時間、充電電流 0.5 mA / cm²

放電最小電圧 3.0 V、放電電流 0.5 mA / cm²

充放電試験温度 25

放電容量の変化を図 3 に示した。10 および 20 サイクル目の放電容量は、それぞれ 123 および 117 mAh / g と、スピネル型リチウムマンガン酸化物より高容量で、良好なサイクル特性を示した。

【0038】

実施例 2

(1) 正極活物質の合成

マンガン原料として三酸化ニマンガン(株式会社高純度化学研究所製、純度 99.9 重量%)を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして、非水二次電池用正極活物質 E2 を得た。E2 の粉末 X 線回折測定結果を図 2 に示した。E2 も Ohzuku らの報告と同様の層状構造を有することが確認された。

【0039】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子 E2 を用いて平板型電池を作製し、参考例 1 と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図 3 に示した。10 および 20 サイクル目の放電容量は、それぞれ 115 および 108 mAh / g であった。

【0040】

比較例 1

(1) 正極活物質の合成

ニッケル原料として水酸化ニッケル(株式会社田中化学研究所製、ニッケル含有量 61.8 重量%)を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして、非水二次電池用正極活物質 C1 を得た。C1 の粉末 X 線回折測定結果を図 2 に示した。C1 には Ohzuku らの報告と同様の層状構造の他に、NiO と Li₂MnO₃ の回折線が認められた。

【0041】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子 C1 を用いて平板型電池を作製し、参考例 1 と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図 3 に示した。10 および 20 サイクル目の放電容量は、それぞれ 84 および 83 mAh / g と低容量であった。

【0042】

実施例 3

(1) 正極活物質の合成

まず三酸化ニッケル(林純薬工業株式会社製、ニッケル含有量 73.4 重量%、BET 比表面積 134 m² / g; 粉末 X 線回折測定結果を図 1 に示した。)、四三酸化コバルト(日本化学産業株式会社製、製品名 PRM-73、コバルト含有量 72.8%)、二酸化マンガン(高純度化学研究所株式会社製、試薬 2N グレード)、水酸化リチウム(本庄ケミカル株式会社製)を各元素のモル比が Li : Ni : Mn : Co = 1.04 : 0.34 : 0.42 : 0.20 となるように秤取した後、乳鉢でよく混合した。得られた混合粉体を箱型炉に入れて、空気中において 1000 で 15 時間保持して焼成することで、非水二次電池用正極活物質 E3 (組成式 (I) において x = 0.44、y = 0.10 の場合であり、Li[Ni_{0.34}Li_{0.04}Mn_{0.42}Co_{0.20}]O₂) を得た。E3 の粉末 X 線回折測定結果を図 4 に示した。E3 も Ohzuku らの報告と同様の層状構造を有することが確認された。

【0043】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子 E3 を用いて平板型電池を作製し、参考例 1 と同様に充放電試験を

10

20

30

40

50

実施した。

放電容量の変化を図5に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ143および142mAh/gであった。

【0044】

実施例4

(1) 正極活物質の合成

焼成温度を950としたこと以外は実施例3と同様にして、非水二次電池用正極活物質E4を得た。E4の粉末X線回折測定結果を図4に示した。E4もOhzukuらの報告と同様の層状構造を有することが確認された。

【0045】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子E4を用いて平板型電池を作製し、参考例1と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図5に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ135および134mAh/gであった。

【0046】

参考例5

(1) 正極活物質の合成

各元素のモル比が $Li : Ni : Mn : Co = 1.00 : 0.40 : 0.40 : 0.20$ となるようにした以外は実施例3と同様にして、非水二次電池用正極活物質E5(組成式(I)において $x = 0.50$ 、 $y = 0.10$ の場合であり、 $Li[Ni_{0.40}Mn_{0.40}Co_{0.20}]O_2$)を得た。E5の粉末X線回折測定結果を図6に示した。E5もOhzukuらの報告と同様の層状構造を有することが確認された。

【0047】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子E5を用いて平板型電池を作製し、参考例1と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図7に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ147および144mAh/gであった。

【0048】

実施例6

(1) 正極活物質の合成

各元素のモル比が $Li : Ni : Mn : Co = 1.06 : 0.31 : 0.43 : 0.20$ となるようにした以外は実施例3と同様にして、非水二次電池用正極活物質E6(組成式(I)において $x = 0.41$ 、 $y = 0.10$ の場合であり、 $Li[Ni_{0.31}Li_{0.06}Mn_{0.43}Co_{0.20}]O_2$)を得た。E6の粉末X線回折測定結果を図6に示した。E6もOhzukuらの報告と同様の層状構造を有することが確認された。

【0049】

(2) リチウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

得られた化合物粒子E6を用いて平板型電池を作製し、参考例1と同様に充放電試験を実施した。放電容量の変化を図7に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ137および137mAh/gであった。

【0050】

実施例7

化合物粒子E3、E5、およびE6について、60での充放電挙動を調べた。電解液としてECとEMCの1:1(体積比)混合液に $LiPF_6$ を1モル/リットルとなるように溶解したものをを用いた以外は参考例1と同様にして平板型電池を作製し、恒温槽に入れて60に保持して充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図8に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれE3:154、151mAh/g、E5:155、147mAh/gおよびE6:148、

10

20

30

40

50

145 mAh/g となり、いずれも高容量で良好なサイクル特性を示したが、 $x = 0.5$ 、即ち Ni 含有量 = Mn 含有量の E5 に比べ、 $x < 0.5$ 、即ち Ni 含有量 < Mn 含有量で遷移金属サイトに Li を含む E3 および E6 の方が、さらに優れたサイクル特性を示した。

【0051】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、ニッケルとマンガンとを含む層状構造の非水二次電池正極活物質を簡便に製造することができ、これを用いた非水二次電池は大きな容量を有するので、本発明は工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した三酸化二ニッケルの粉末X線回折測定結果を示す図。

【図2】参考例1、実施例2 および比較例1で得られた正極活物質の粉末X線回折測定結果を示す図。

【図3】参考例1、実施例2 および比較例1における放電容量のサイクル変化を示す図。

【図4】実施例3 および4における粉末X線回折測定結果を示す図。

【図5】実施例3 および4における放電容量のサイクル変化を示す図。

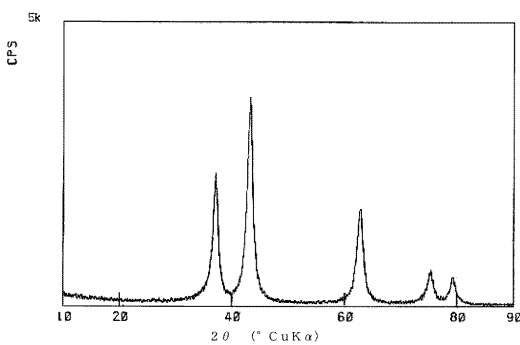
【図6】参考例5、実施例6における粉末X線回折測定結果を示す図。

【図7】参考例5、実施例6における放電容量のサイクル変化を示す図。

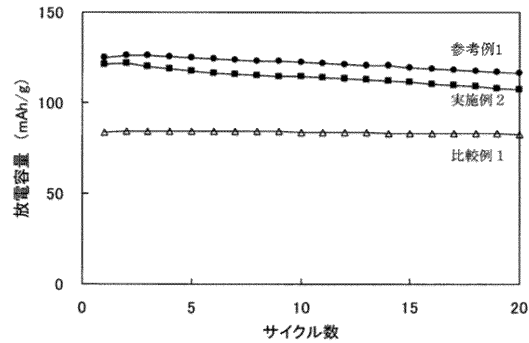
【図8】実施例3、参考例5、実施例6における放電容量のサイクル変化を示す図。

10

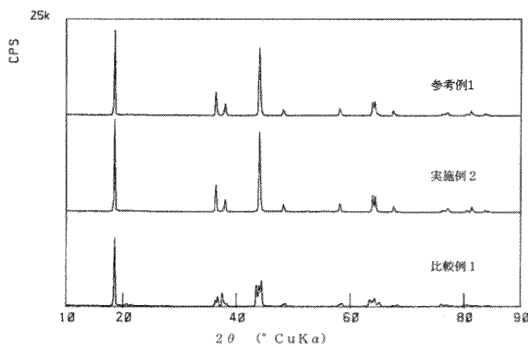
【図1】



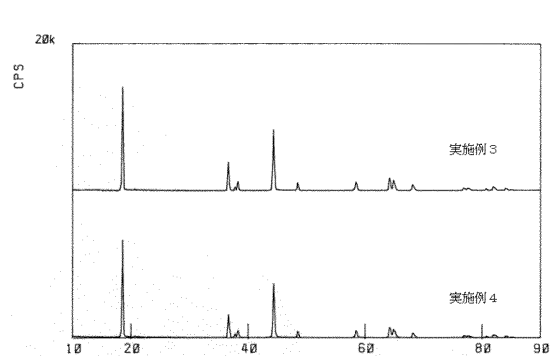
【図3】



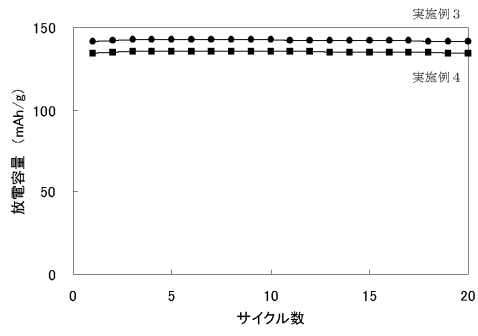
【図2】



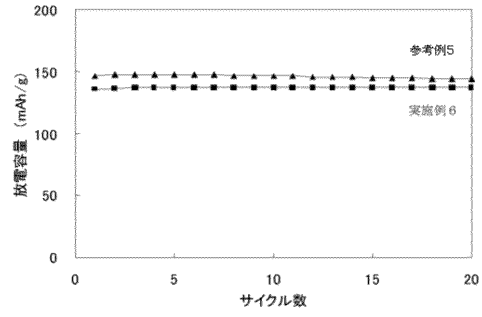
【図4】



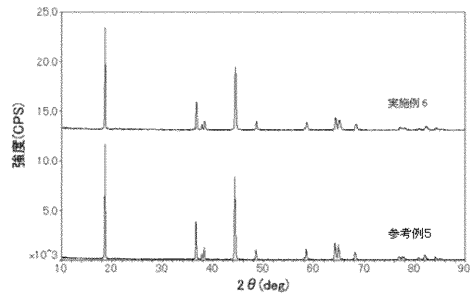
【図5】



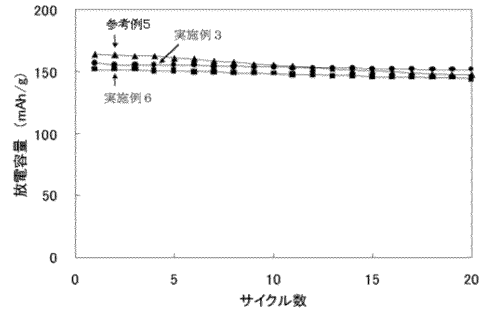
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2002/089234(WO, A1)

特開2002-304993(JP, A)

特開平08-037007(JP, A)

特開2003-300734(JP, A)

特開平06-310145(JP, A)

特開平07-307151(JP, A)

特開平07-335215(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62, 10/05-10/0587

C01G 25/00-47/00, 49/00-57/00