

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4872164号  
(P4872164)

(45) 発行日 平成24年2月8日(2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.		F I	
CO 1 G 53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00	A
HO 1 M 4/13	(2010.01)	HO 1 M 4/02	1 O 1
HO 1 M 4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 1
HO 1 M 10/05	(2010.01)	HO 1 M 10/40	Z

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-178015 (P2001-178015)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成13年6月13日(2001.6.13)	(74) 代理人	100125748 弁理士 高橋 徳明
(65) 公開番号	特開2003-2664 (P2003-2664A)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(43) 公開日	平成15年1月8日(2003.1.8)	(72) 発明者	島 耕司 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
審査請求日	平成19年7月12日(2007.7.12)	(72) 発明者	菊地 一寛 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000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】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物

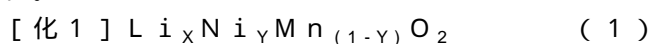
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケルとマンガンとの原子比が  $0.7 \text{ Ni} / \text{Mn} = 1.3$  を満たす菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物であって、 $\text{BET}$ 比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $9 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物(ただし、水溶液中に不活性ガスをバブリングして溶存酸素を除去するか、または酸化防止剤(還元剤)をあらかじめ水溶液中に添加して酸化物を共沈させ、酸化雰囲気下において、前記酸化物を、一次焼成(リチウム塩が水酸化リチウムの場合は  $400 \sim 650$ 、リチウム塩が炭酸リチウムの場合は  $600 \sim 650$ )、二次焼成( $950 \sim 1000$ )および三次焼成( $700 \sim 800$ )したものを除く。)

【請求項2】

下記一般式(1)で表される請求項1に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物。



(式中、 $X$  は  $0 < X \leq 1.2$ 、 $Y$  は  $0.7 \leq Y / (1 - Y) \leq 1.3$  の範囲の数を表す。)

【請求項3】

湿式粉碎して得られたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物。

【請求項4】

請求項 1 ないし 3 の何れかの請求項に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極材料とバインダーとを含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 3 の何れかの請求項に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を使用した正極と、負極と、電解質とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物、並びにそれを用いたリチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

実使用可能なリチウム二次電池を提供する正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物が有望視されている。これら化合物の中でも、遷移金属としてコバルト、ニッケル、マンガンを使用する、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物を正極活物質とすると、高性能な電池特性を得られることが知られている。さらに、リチウム遷移金属複合酸化物の安定化や高容量化、安全性向上、高温での電池特性の改良のために、遷移金属サイトの一部を他の金属元素で置換したリチウム遷移金属複合酸化物を用いることも知られている。リチウム遷移金属複合酸化物の例としてスピネル型リチウムマンガン酸化物  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の場合、Mn 価数は形式上 3.5 価であり、3 価と 4 価が半々ずつ混在している状態であるが、この Mn 価数より小さい価数の他の遷移金属で Mn サイトを置換することにより、ヤーンテラー歪みのある Mn 3 価を減少させて結晶構造を安定化させ、最終的に電池特性が向上する。

20

【0003】

また、コバルトのような希少で高価な元素を用いる場合、製品としてのリチウム遷移金属複合酸化物の値段を抑えるために置換元素を導入することが考えられる。例えば、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) といったリチウム遷移金属複合酸化物が考えられ、高価な Co の比率を下げるために  $x$  を大きくし、その方向でより性能を上げる研究がなされている。

30

【0004】

これと同様に、Ni と Mn を比べた場合、Ni の方が高価なことから、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) といったリチウム遷移金属複合酸化物も考えられている。このようなニッケルとマンガンとを含有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、電池性能の面でも注目すべき点があり、極めて有望な材料である。しかしながら、Solid State Ionics 311-318 (1992) や、J. Mater. Chem. 1149-1155 (1996) や、J. Power Sources 629-633 (1997) や、J. Power Sources 46-53 (1998) では、目的生成物として合成可能な範囲は  $0 < x < 0.5$  とされており、それより  $x$  が大きくなると単一相が得られないとされている。

40

【0005】

一方、第 41 回電池討論会 2D20 (2000) では、 $x = 0.5$  に相当する Ni : Mn = 1 : 1 の層状構造をもつ結晶性の高い単一相を共沈法により合成したとの報告がある。それによれば、このリチウム遷移金属複合酸化物は単一相の結晶中にニッケルとマンガンが均一に存在しており、ニッケルとマンガンを均一に存在させるために原料のニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均一分散させる必要があり、そのためには共沈法が好ましいとされる。

【0006】

50

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者の検討によれば、上記のような層状のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、二次電池の活物質としてレート特性が劣ることが判明した。即ち、上記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物においては、結晶中におけるリチウムイオンの拡散速度がリチウムコバルト複合酸化物、あるいはリチウムニッケル複合酸化物と比較し小さく、高いレートでの充放電にリチウムイオンの活物質への脱ドーブ・ドーブが追従しないため、これを二次電池の活物質として用いたときに高いレートでの充放電容量が劣るのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物のレート特性の向上方法について鋭意検討した結果、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積を、一般にリチウム二次電池の材料に使用されるリチウム遷移金属複合酸化物における値よりもはるかに大きい、特定の範囲内の値とすることによってレート特性が向上することを見出し本発明を完成した。

【0008】

即ち、本発明の要旨は、ニッケルとマンガンとの原子比が  $0.7 \text{ Ni} / \text{Mn} \text{ } 1.3$  を満たす層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物であって、BET比表面積が  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物、並びにこれを用いたリチウム二次電池用正極材料及びリチウム二次電池に存する。

【0009】

なお、第41回電池討論会2D20(2000)では、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ なる組成の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が報告されているが、レート特性について何も触れられておらず、また後述の比較例より明らかなように比表面積は本発明で規定する範囲外である

【0010】

【発明の実施の形態】

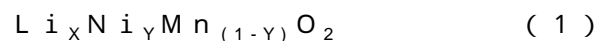
本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、リチウムとニッケルとマンガンとを含む酸化物である。リチウム、ニッケル、マンガン及び酸素以外の他の元素を含有することも可能である。ニッケルとマンガンの原子比は、層状結晶構造が安定に存在し、また電池特性を悪化させない観点で、 $0.7 \text{ Ni} / \text{Mn} \text{ } 1.3$ 、好ましくは  $0.8 \text{ Ni} / \text{Mn} \text{ } 1.2$ 、さらに好ましくは  $0.9 \text{ Ni} / \text{Mn} \text{ } 1.1$ 、最も好ましくは  $0.93 \text{ Ni} / \text{Mn} \text{ } 1.07$  とする。

【0011】

本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、通常下記一般式(1)で示される。

【0012】

【化2】



ここで、式(1)中、Xは  $0 < X \leq 1.2$ 、好ましくは  $0 < X \leq 1.1$  の範囲の数を表わす。Xが大きすぎると、結晶構造が不安定化したり、これを使用したりチウム二次電池の電池容量低下を招く恐れがある。Y/(1-Y)はNi/Mnのモル比であり、 $0.7 \leq Y/(1-Y) \leq 1.3$  を満たす数を表す。中でもYの値と(Y-1)の値とを概ね同じ値とするのが好ましく、具体的には  $0.8 \leq Y/(1-Y) \leq 1.2$ 、特に  $0.9 \leq Y/(1-Y) \leq 1.1$ 、さらには  $0.93 \leq Y/(1-Y) \leq 1.07$  とするのが好ましい。相対的にマンガンの割合が大きくなると単一相のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が合成しにくくなり、逆に相対的にニッケルの割合が大きくなると、全体のコストが上がる。

【0013】

なお、上記一般式(1)の組成においては、酸素量に多少の不定比性があってもよい。

層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、平均1次粒径としては、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、通常 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。また、平均2次粒径は通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下である。1次粒子の大きさは、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気等の製造条件等により制御することが可能である。また、2次粒子の粒子径は、例えば、後述する噴霧乾燥工程における気液比等の噴霧条件等の製造条件により制御することが可能である。

【0014】

本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、BET比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且つ $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。好ましい比表面積の値は $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎると、リチウムイオンの拡散距離が長いためにレート特性が不良となりやすい。また、比表面積が大きすぎると、1次粒子の結晶構造の発達が不充分である等の原因のため、却ってレート特性や容量が低下するとともに、これを用いて二次電池を作製する場合の電極作製が困難になる傾向にある。比表面積は1次粒子の粒径および2次粒子の粒径により制御することが可能であり、1次粒子の粒径及び/又は2次粒子の粒径を大きくすることにより減少する。

10

【0015】

なお、本発明においては、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定される。この方法の測定原理は下記の通りである。すなわち、測定方式は連続流動法によるBET1点法測定であり、使用する吸着ガス及びキャリアガスはそれぞれ窒素及びヘリウムである。粉体試料を混合ガスにより $450$ 以下の温度で過熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させる。これを水により室温まで加温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。

20

【0016】

層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の粉体充填密度は、タップ密度(200回タップ後)で、通常は $0.5\text{g}/\text{mL}$ 以上、好ましくは $0.6\text{g}/\text{mL}$ 以上、さらに好ましくは $0.8\text{g}/\text{mL}$ 以上である。粉体充填密度は高ければ高いほど単位容積あたりのエネルギー密度を大きくすることができるが、現実的には通常 $3.0\text{g}/\text{mL}$ 以下であり、特に $2.5\text{g}/\text{mL}$ 以下である。

30

【0017】

本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、例えば、リチウムとニッケルとマンガンを含む原料を焼成することによって製造することができる。上記比表面積の値を本発明で規定する上記範囲とするためには、この製造条件を適切に制御する必要がある。より具体的には、以下に述べるような製造の諸条件を適宜選択する必要がある。

【0018】

原料として使用するリチウム源としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、ジカルボン酸リチウム、クエン酸リチウム、脂肪酸リチウム、アルキルリチウム、リチウムハロゲン化物等の各種のリチウム化合物を挙げることができる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、酢酸 $\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。これらリチウム原料の中で好ましいのは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、酢酸 $\text{Li}$ 等の水溶性のリチウム化合物である。これらの水溶性化合物は、例えば、分散媒として水を使用したスラリー中に溶解させることによって容易に良好な特性を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができる。また、焼成処理の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子を含有しないリチウム化合物が好ましい。最も好ましいリチウム原料は、水溶性でもあり、また窒素原子や硫黄原子を含有しない、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ である。無論、リチウム源として複数種のものを使用してもよい。

40

【0019】

ニッケル源としては、例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}$

50

(OH)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、NiSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O、脂肪酸ニッケル、及びニッケルハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を挙げることができる。この中でも、焼成処理の際にNO<sub>x</sub>及びSO<sub>x</sub>等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子を含有しない、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiO、NiOOH、NiCO<sub>3</sub>・2Ni(OH)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oのようなニッケル化合物が好ましい。また、さらに工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高いという観点から、特に好ましいのはNi(OH)<sub>2</sub>、NiO、NiOOHである。無論、ニッケル源として複数種のものを使用してもよい。

#### 【0020】

マンガン源としては、例えば、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、MnCO<sub>3</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、MnSO<sub>4</sub>、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、マンガンオキシ水酸化物、マンガン水酸化物、又はマンガンハロゲン化物を挙げることができる。これらマンガン原料の中でも、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、最終目的物である複合酸化物のマンガン酸化数に近い価数を有しているため好ましい。さらに工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高いという観点から、特に好ましいのはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。マンガン源は、マンガン化合物がスラリー中で電離して生成したマンガンイオンでもよい。無論、マンガン源として複数種のものを使用してもよい。

10

#### 【0021】

これらリチウム源、ニッケル源、マンガン源は、乾式で混合して焼成の原料として用いてもよく、また、湿式（即ちスラリー中）で混合後これを乾燥して焼成の原料としてもよい。本発明の特定の比表面積を有する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造するためには、各原料を焼成前に十分に混合しておくのが好ましいため、より良好な混合が可能な後者の方法が好ましい。以下、スラリー中での湿式混合及び乾燥方法について記す。

20

#### 【0022】

スラリーに用いられる分散媒としては、各種の有機溶媒、水性溶媒を使用することができるが、好ましいのは水である。

スラリー全体の重量に対する、リチウム源、ニッケル源、マンガン源の総重量比は、通常10重量%以上、好ましくは12.5重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは35重量%以下である。重量比が上記範囲以下の場合、スラリー濃度が極端に希薄なため噴霧乾燥により生成した球状粒子が必要以上に小さくなったり破損しやすくなったりする一方で、上記範囲以上となると、リチウム源の飽和溶解度を超えることによりリチウム源が溶解しきれない等スラリーの均一性が保ちにくくなる。

30

#### 【0023】

スラリー中の固形物の平均粒子径は通常2μm以下、好ましくは1μm以下、さらに好ましくは0.5μm以下とする。スラリー中の固形物の平均粒子径が大きすぎると、焼成工程における反応性が低下するだけでなく、球状度が低下し、最終的な粉体充填密度が低くなる傾向にある。この傾向は、平均粒子径で50μm以下の造粒粒子を製造しようとした場合に特に顕著になる。また、必要以上に小粒子化することは、粉碎のコストアップに繋がるので、固形物の平均粒子径は通常0.01μm以上、好ましくは0.05μm以上、さらに好ましくは0.1μm以上とする。

40

#### 【0024】

スラリー中の固形物の平均粒子径を制御する方法としては、原料化合物を予めボールミル、ジェットミル等により乾式粉碎し、これを分散媒に攪拌等によって分散させる方法、原料化合物を分散媒に攪拌等によって分散後、媒体攪拌型粉碎機等を使用して湿式粉碎する方法等を挙げることができる。原料化合物を分散媒に分散後、媒体攪拌型粉碎機等を使用して湿式粉碎する方法を用いることが好ましい。湿式粉碎することによって、本発明の効果が顕著に発揮される。

#### 【0025】

また、スラリーの粘度は、通常50mPa・s以上、好ましくは100mPa・s以上、特に好ましくは200mPa・s以上、通常3000mPa・s以下、好ましくは200

50

0 mPa・s 以下、特に好ましくは 1600 mPa・s 以下である。粘度が上記範囲以下の場合、焼成前の乾燥に大きな負荷がかかったり、乾燥により生成した球状粒子が必要以上に小さくなったり破損しやすくなったりする一方で、上記範囲以上となると、乾燥時のスラリー輸送に用いるチューブポンプでの吸引ができなくなる等取り扱いが困難になる。スラリーの粘度測定は、公知の BM 型粘度計を用いて行うことができる。BM 型粘度計は、室温大気中において所定の金属製ローターを回転させる方式を採用する測定方法である。スラリーの粘度は、ローターをスラリー中に浸した状態でローターを回転させ、その回転軸にかかる抵抗力（捻れの力）から算出される。但し、室温大気中とは気温 10 ~ 35、相対湿度 20% RH ~ 80% RH の通常考えられる実験室レベルの環境を示す。

#### 【0026】

上記のようにして得られたスラリーは、通常乾燥された後焼成処理に供される。乾燥方法としては噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥を行うことによって、簡易な方法で球状のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができ、その結果、充填密度を向上させることができる。噴霧乾燥の方法は特に制限されないが、例えば、ノズルの先端に気体流とスラリーとを流入させることによってノズルからスラリー成分の液滴（本明細書においては、これを単に「液滴」という場合がある。）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該液滴を迅速に乾燥させる方法を用いることができる。気体流として供給する気体としては、空気、窒素等を用いることができるが、通常は空気が用いられる。これらは加圧して使用することが好ましい。気体流は、ガス線速として、通常 100 m/s 以上、好ましくは 200 m/s 以上、さらに好ましくは 300 m/s 以上で噴射される。あまり小さすぎると適切な液滴が形成しにくくなる。ただし、あまりに大きな線速は得にくいので、通常噴射速度は 1000 m/s 以下である。使用されるノズルの形状は、微少な液滴を吐出することができるものであればよく、従来から公知のもの、例えば、特許第 2797080 号公報に記載されているような液滴を微細化できるようなノズルを使用することもできる。なお、液滴は環状に噴霧されることが、生産性向上の点で好ましい。飛散した液滴は、これを乾燥する。前述の通り、飛散した該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のが好ましい。このような構造とすることにより、乾燥塔単位容積当たりの処理量を大幅に向上させることができる。また、液滴を略水平方向に噴霧する場合、水平方向に噴霧された液滴をダウンフローガスで抑え込むことにより、乾燥塔の直径を大きく低減させることが可能となり、安価且つ大量に製造することが可能となる。乾燥ガス温度は、通常 50 以上、好ましくは 70 以上とし、通常 120 以下、好ましくは 100 以下とする。温度が高すぎると、得られた造粒粒子が中空構造の多いものとなり、粉体の充填密度が低下する傾向にあり、一方、低すぎると粉体出口部分での水分結露による粉体固着・閉塞等の問題が生じる可能性がある。

#### 【0027】

この様にして噴霧乾燥することによって原料となる造粒粒子が得られる。造粒粒子径としては、平均粒子径で好ましくは 50  $\mu$ m 以下、さらに好ましくは 30  $\mu$ m 以下となるようにする。ただし、あまりに小さな粒径は得にくい傾向にあるので、通常は 4  $\mu$ m 以上、好ましくは 5  $\mu$ m 以上である。造粒粒子の粒子径は、噴霧形式、加圧気体流供給速度、スラリー供給速度、乾燥温度等を適宜選定することによって制御することができる。

#### 【0028】

リチウム、マンガン、及びニッケルを含む原料は、焼成処理される。焼成温度としては、原料として使用されるリチウム源、マンガン源、及びニッケル源の種類、焼成時間、焼成雰囲気によって異なるものの、通常 700 以上、好ましくは 750 以上、さらに好ましくは 800 以上であり、また通常 1050 以下、好ましくは 950 以下である。焼成温度は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の上記比表面積の値を制御する上で最も重要な因子の 1 つである。温度が高すぎても低すぎても本発明で規定する比表面積の範囲とすることは困難である。ただし、比表面積の値は焼成温度のみで決まるものではないので、原料の種類その他、その混合状態等に応じて適宜選択する必要がある。例えば、

10

20

30

40

50

上記湿式混合を行なってより均一に原料を混合した場合、焼成温度を800～950程度にすると容易に本発明で規定する範囲の比表面積の値とすることができる。一般には、焼成温度が高いと、得られるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積は小さくなる。温度が低すぎると、結晶性が良く、目的の比表面積の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得るために長時間の焼成時間を要する傾向にある。また、温度が高すぎると、目的とする層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られなかったり、目的以外の結晶相が生成したり、欠陥が多い層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が生成したりして、該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用したりチウム二次電池の電池容量が低下あるいは充放電による結晶構造の崩壊による劣化を招くことがある。

#### 【0029】

焼成時間は温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば30分以上、50時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良い層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られにくくなり、また長すぎるのはあまり実用的ではない。

結晶欠陥が少ない層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得るためには、焼成反応後、ゆっくりと冷却することが好ましく、例えば5 / min. 以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。

#### 【0030】

焼成時の雰囲気は、製造する化合物の組成や構造に応じて、空気等の酸素含有ガス雰囲気や、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気とすることができるが、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の場合、通常ニッケルは原料の2価から目的生成物の3価へ酸化される必要があることから、好ましくは空気又は酸素である。

#### 【0031】

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。なお、本発明においては、スラリー中の固形分の平均粒子径、噴霧乾燥後の造粒粒子の平均粒子径、及び層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の平均粒子径は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって測定される。この方法の測定原理は下記の通りである。すなわち、スラリー又は粉体を分散媒に分散させ、該試料溶液にレーザー光を照射し、粒子に入射されて散乱(回折)した散乱光をディテクタで検出する。検出された散乱光の散乱角(入射方向と散乱方向の角度)は、大きい粒子の場合は前方散乱( $0 < < 90^\circ$ )となり、小さい粒子の場合は側方散乱又は後方散乱( $90^\circ < < 180^\circ$ )となる。測定された角度分布値から、入射光波長及び粒子の屈折率等の情報を用いて粒子径分布を算出する。更に得られた粒子径分布から平均粒子径を算出する。測定の際に用いる分散媒としては、例えば0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を挙げることができる。

#### 【0032】

本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質(正極材料)として、リチウム二次電池を作製することができる。リチウム二次電池は、通常正極、負極及び電解質層を有する。本発明の二次電池の一例としては、正極、負極、電解液、セパレーターからなる二次電池が挙げられ、この場合正極と負極との間には電解質が存在し、かつセパレーターが正極と負極が接触しないようにそれらの間に配置される。

#### 【0033】

正極は、通常前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物とバインダーとを含有する。また、通常、正極は、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物とバインダーとを含有する正極層を集電体上に形成してなる。

このような正極層は、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、バインダー及び必要に応じて導電剤等を溶媒でスラリー化したものを正極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

#### 【0034】

正極層中には、 $LiFePO_4$ 等のように、リチウム遷移金属複合酸化物以外のリチウム

10

20

30

40

50

イオンを吸蔵・放出しうる活物質をさらに含有していてもよい。

正極層中の活物質の割合は、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。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

【0035】

また、正極に使用されるバインダーとしては、例えば、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、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)、フッ素ゴム、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が挙げられる。正極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、最も好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が低すぎると、活物質を十分に保持できず正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、一方高すぎると電池容量や導電性を下げることがある。

10

【0036】

正極層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、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の炭素材料を挙げることができる。正極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30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

20

【0037】

また、スラリー溶媒としては、バインダーを溶解あるいは分散するものであれば特に制限はないが、通常は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等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

30

【0038】

正極層の厚さは、通常1~1000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ 程度である。厚すぎると導電性が低下する傾向にあり、薄すぎると容量が低下する傾向にある。

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が用いられ、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常1~1000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~500 $\mu\text{m}$ 程度である。厚すぎるとリチウム二次電池全体としての容量が低下し、薄すぎると機械的強度が不足することがある。

【0039】

なお、塗布・乾燥によって得られた正極層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。

40

二次電池の負極に使用される負極の活物質としては、リチウムやリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金であっても良いが、より安全性が高く、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が好ましい。

【0040】

前記炭素材料は特に限定されないが、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

50



## 【0041】

更に、負極活物質として、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Hg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ または $\text{Sb}$ 、ただし $0 < x < 1$ )、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sb}$ 又は $\text{Mn}$ 、ただし $0 < x < 3$ )、 $\text{LiSiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{LiSnO}_2$ 等を挙げることができる。

なお、これらの中から選ばれる2種以上の混合物を負極活物質として用いてもよい。

## 【0042】

負極は通常、正極の場合と同様、負極層を集電体上に形成されてなる。この際使用するバインダーや、必要に応じて使用される導電剤等やスラリー溶媒としては、正極で使用されるものと同様のものを使用することができる。また、負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、好ましくは銅が用いられる。

## 【0043】

正極と負極との間にセパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ナイロン、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、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高分子を用いることができる。また、ガラス繊維等の不織布フィルターや、ガラス繊維と高分子繊維との不織布フィルターを用いることもできる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、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望ましい。

## 【0044】

ポリエチレンセパレーターの場合、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、さらに好ましくは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。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレーターの孔が閉塞しない場合があるからである。

## 【0045】

また、本発明のリチウム二次電池における電解質層を構成する電解質には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。

有機溶媒としては特に限定されるものではないが、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、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビ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-ジオキサソラン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、-ブチロラクトン、1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、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、パレロニトリル、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、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

## 【0046】

上述の有機溶媒には、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、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又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。高誘電率化合物の電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。該化合物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からである。

## 【0047】

またこの溶媒に溶解させる溶質として特に限定されるものではないが、従来公知のいずれもが使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等の各種のリチウム塩が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。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 $\text{S}_x^{2-}$ など負極表面にリチウムイオンの効率よい充放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上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

## 【0048】

高分子固体電解質を使用する場合にも、高分子としては、公知のものを用いることができる。特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用される。またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

## 【0049】

無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ )、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9$   $\text{LiI} - 34.1 \text{Li}_2\text{O} - 61 \text{B}_2\text{O}_5$ 、 $33.3 \text{Li}_2\text{O} - 66.7 \text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや  $0.45 \text{LiI} - 0.37 \text{Li}_2\text{S} - 0.26 \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30 \text{LiI} - 0.42 \text{Li}_2\text{S} - 0.28 \text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

## 【0050】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて更に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない

## &lt;実施例1&gt;

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (本荘ケミカル製)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (和光純薬製)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (電解二酸化マンガンを焼成して自製)をそれぞれ最終的な層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物中の組成で、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} = 1.05 : 0.50 : 0.50$  (モル比)となるように秤量し、これに純水を加えて固形分濃度12.5重量%のスラリーを調整した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機(シンマルエンタープライゼス社製:ダイノミルKDL-A型)を用いて、スラリー中の固形分の平均粒子径が $0.30 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。300mlポットを用い、粉碎時間は6時間であった。このスラリーの粘度をBM型粘度計(トキメック社製)により測定した。測定は室温大気中で行い、特定の金属製ローターを装置本体の回転軸に固定し、該ローターをスラリー液面に浸し、回転軸を回転させてローターにかかる抵抗力(捻れの力)により粘度を算出した。その結果、初期粘度は $1510 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

## 【0051】

次にこのスラリーを二流体ノズル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。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量は $45 \text{m}^3/\text{min}$ 、乾燥ガス入り口温度は $90^\circ\text{C}$ とした。そして、噴霧乾燥により得られた造粒粒子を $900^\circ\text{C}$ で10時間空気中で焼成することにより、ほぼ仕込みのモル比組成のリチウムニッケルマンガン複合酸化物( $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ )を得た。

## 【0052】

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、平均二次粒子径 $4.93 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $15 \mu\text{m}$ のほぼ球状の形状を有する粒子であった。

10

20

30

40

50

なお、スラリー中の固形分の平均粒子径、及び得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物の平均粒子径・最大粒径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製：LA-920型粒度分布測定装置）を用いて求めた。具体的には、室温大気中で、スラリー又は焼成物粉末を0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に超音波分散及び攪拌により分散させ、透過率を70%～95%の間に調節し、測定される粒度分布より平均粒径及び最大粒径を求めた。

【0053】

得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物の粉末X線回折を測定したところ、菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の構造を有していることが確認された。

この粉末5gを10mLのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした後の粉体充填密度（タップ密度）を測定した結果、0.9g/mLであった。

10

【0054】

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。比表面積の測定は、BET式粉体比表面積測定装置（大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置）を用いて求めた。

<実施例2>

実施例1において焼成温度を800とした以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

【0055】

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $8.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

20

<実施例3>

実施例1においてNi(OH)<sub>2</sub>を日本化学産業製に変えた以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<実施例4>

実施例1において噴霧乾燥した造粒粒子を焼成温度900とし、別バッチにて焼成した以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

【0056】

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<比較例1>

実施例1において焼成温度を1000とした以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン酸化物を得た。

30

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<比較例2>

実施例1において焼成温度を700とした以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン酸化物を得た。

【0057】

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

<比較例3>

実施例1において、Ni、Mn源に共沈原料を使用し、焼成温度を1000とした以外は同様の方法で層状リチウムニッケルマンガン酸化物を得た。即ち、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを1:1のモル比となるように秤量し、これを純水に溶かした。これを60で攪拌しながら、LiOH・H<sub>2</sub>Oを溶解した水酸化リチウム水溶液を100ml/hの速度で滴下した。滴下後の溶液のpHは11～12であり、完全に中和されたことを確認した。得られた沈殿を濾過、水洗し、50で乾燥した。ここでニッケルとマンガンのコンテンツを分析し、Li:Ni:Mnのモル比が実施例1と同じとなるようにLiOH・H<sub>2</sub>Oと混合して、1000で10時間空気中で焼成することにより、ほぼ仕込みのモル比組成のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

40

【0058】

この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

50

## &lt; 電池評価試験例 &gt;

以下の方法で本発明の実施例及び比較例の電池評価を行った。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物を 75 重量%、アセチレンブラック 20 重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー 5 重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にしたものを 9 mm のポンチを用いて打ち抜いた。この際、全体重量は約 8 mg になるように調整した。これを A1 のエキスパンドメタルに圧着して正極とした。

## 【 0059 】

得られた前記正極を試験極とし、Li 金属を対極としてコインセルを組んだ。これに、 $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の定電流充電、即ち正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限  $4.3 \text{ V}$  で行い、 $0.5 \text{ mA/cm}^2$  及び  $11 \text{ mA/cm}^2$  の定電流放電、即ち正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限  $3.0 \text{ V}$  で行った際の正極活物質単位重量当たりの放電容量をそれぞれ  $Q_L (\text{mAh/g})$ 、初期放電容量を  $Q_H (\text{mAh/g})$  として測定した。

## 【 0060 】

表 - 1 に、前記実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 で得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物の BET 比表面積と、これらを用いた電池の電流密度  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  の放電容量  $Q_L (\text{mAh/g})$  と  $11 \text{ mA/cm}^2$  の放電容量  $Q_H (\text{mAh/g})$  を示す。

## 【 0061 】

## 【表 1】

表 - 1

	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$Q_L$ ( $\text{mAh/g}$ )	$Q_H$ ( $\text{mAh/g}$ )
実施例 1	5.0	147	83
実施例 2	8.3	114	48
実施例 3	4.3	137	38
実施例 4	4.8	143	63
比較例 1	1.8	125	26
比較例 2	10.9	81	27
比較例 3	2.3	117	22

表 - 1 に示す通り、実施例 1 ~ 4 のように、BET 比表面積が  $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、比較例 1 ~ 3 のような比表面積が本発明の範囲外である場合に比べ、良好なレート特性を示すことが分かる。

## 【 0062 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、容量、レート特性等の電池性能に優れ、安全性が高く、安価なリチウム二次電池に使用するリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができる。特に、本発明によれば、従来の方法に比べてレート特性に優れたリチウム二次電池とすることができるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を提供することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-145623(JP,A)  
国際公開第02/078105(WO,A1)  
特開2003-002663(JP,A)  
特開2000-195516(JP,A)  
特開平11-001323(JP,A)  
特開平06-325791(JP,A)  
特開平10-114528(JP,A)  
特開平06-060887(JP,A)  
国際公開第02/040404(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00,49/10-99/00  
H01M4/00-4/62  
H01M10/00,10/36-10/40  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)