

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6221309号
(P6221309)

(45) 発行日 平成29年11月1日(2017.11.1)

(24) 登録日 平成29年10月13日(2017.10.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO 1 G	53/00	(2006.01)	CO 1 G 53/00 A
CO 1 G	45/02	(2006.01)	CO 1 G 45/02
HO 1 M	4/52	(2010.01)	HO 1 M 4/52
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M	4/50	(2010.01)	HO 1 M 4/50

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-78638 (P2013-78638)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成25年4月4日(2013.4.4)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2013-230968 (P2013-230968A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成25年11月14日(2013.11.14)	(72) 発明者	藤井 康浩
審査請求日	平成28年3月11日(2016.3.11)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2012-86905 (P2012-86905)		
(32) 優先日	平成24年4月5日(2012.4.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	村岡 一磨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化合物組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に四三酸化マンガンを含む、四三酸化マンガンと金属化合物中の金属の比率(Mn/Me)がモル比で4/1~1/4(Me:金属化合物中の金属)である金属化合物組成物。

【請求項2】

金属化合物がニッケル又はコバルトの少なくともいずれかを含有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の金属化合物組成物。

【請求項3】

金属化合物が水酸化物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属化合物組成物

10

【請求項4】

平均粒子径が5µmを超えることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の金属化合物組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の金属化合物組成物を製造する方法であって、平均粒子径が5µmを超える金属化合物粒子とマンガンイオンを含有するマンガン塩水溶液からマンガン水酸化物を經由せずに四三酸化マンガンを経由させる晶析工程を有し、マンガンイオンを含有するマンガン塩水溶液中のマンガンイオン濃度を1mol/L以上として四三酸化マンガンを経由させる金属化合物組成物の製造方法。

20

以下、本発明の金属化合物組成物について説明する。

【0011】

本発明の金属化合物組成物は、金属化合物粒子上に四三酸化マンガンを含む組成物であり、表面に四三酸化マンガンを含む金属化合物組成物である。これにより、本発明の金属化合物組成物を原料として得られるリチウムマンガン系複合酸化物の電池特性、特に充放電サイクル特性が高くなる。

【0012】

本発明において「組成物」とは、粒子状で複合化された粒子を意味する。また、「粒子状で複合化される」とは、金属化合物と四三酸化マンガンとが、少なくともいずれかの一次粒子が他方の粒子と凝集して二次粒子を形成していることを意味する。したがって、本発明の金属化合物組成物は、これを溶媒中に分散しても、金属化合物粒子と四三酸化マンガン粒子とが分離することのない二次粒子、いわゆる複合化粒子である。そのため、例えば、四三酸化マンガン粒子と金属化合物粒子を混合するなどの物理混合によって得られた混合物と、本発明の金属化合物組成物、すなわち、本発明の金属化合物複合化粒子とは異なる。

10

【0013】

金属化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩を挙げることができ、水酸化物であることが好ましい。

【0014】

金属化合物粒子の金属は、マンガン(Mn)以外の金属元素であり、マンガン及びリチウム(Li)以外であることがより好ましく、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、シリカ(Si)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、インジウム(In)及びスズ(Sn)の群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましく、上記の群から選ばれる少なくとも2種の化合物であることが好ましい。これらの金属化合物を含有することで、本発明の四三酸化マンガン組成物を原料として得られるリチウム複合酸化物の電池特性が向上しやすい。

20

【0015】

リチウム複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、コバルト又はニッケルの少なくともいずれかであることがより好ましく、コバルト及びニッケルであることが好ましい。

30

【0016】

金属化合物粒子が複数金属からなる複合金属化合物の粒子である場合、各金属の割合は任意である。例えば、金属酸化物粒子がニッケル-コバルト複合金属化合物粒子である場合、ニッケル/コバルトのモル比として1/5から5/1、更には4/5~6/5を挙げることができる。

【0017】

本発明の金属化合物組成物は、その表面に四三酸化マンガンを含む。ここで、四三酸化マンガンは、Hausmannite型結晶構造であり、空間群I41/amdに帰属されるものである。

40

【0018】

本発明の金属化合物組成物において、四三酸化マンガンと金属化合物中の金属の比率は、モル比でMn/Meが4/1から、1/4であることが好ましい(Me:金属化合物中の金属)。

【0019】

本発明の金属化合物組成物において、四三酸化マンガンの存在形態の1つとして、単一の金属化合物粒子表面に四三酸化マンガンが存在して構成される、いわゆるコアシェル構造が挙げられる。このような存在形態において、多孔性の金属化合物を用いることで、四三酸化マンガンが金属酸化物粒子の細孔内部まで分散することができる。そのため、本発

50

明委の金属化合物組成物が含む金属酸化物粒子は多孔質であることが好ましい。

【0020】

本発明の金属化合物組成物は、その平均粒子径が5 μmを超えることが好ましく、10 μm以上であることがより好ましい。これにより、四三酸化マンガンが金属化合物粒子上に分散しやすくなる。平均粒子径の上限は、最終的に目的とするリチウム複合酸化物の粒子径により任意に設定することができる。平均粒子径の上限として、20 μm以下を例示することができる。

【0021】

本発明において、平均粒子径とは、体積基準で50%になる粒子径(所謂D50)である。複合化粒子の粒子径分布が単分散で有る場合、その最頻粒子径と平均粒子径が一致する、この場合、最頻粒子径をもって平均粒子径とすることができる。

10

【0022】

本発明の金属化合物組成物は、そのBET比表面積が10 m²/gを超えることが好ましく、15 m²/g以上であることがより好ましい。BET比表面積が10 m²/gを超えることでリチウム化合物との反応性が向上する傾向にある。

【0023】

以下、本発明の金属化合物組成物の製造方法について説明する。

【0024】

本発明の四三酸化マンガン組成物は、平均粒子径が5 μmを超える金属化合物粒子とマンガンイオンを含有するマンガン塩水溶液(以下、「粒子含有マンガン塩水溶液」とする)からマンガン水酸化物を経由せずに四三酸化マンガンを晶析させる晶析工程を有する製造方法により得ることができる。

20

【0025】

上記の工程、すなわち、粒子含有マンガン塩水溶液からマンガン水酸化物を経由せずに四三酸化マンガンを晶析させる工程では、粒子含有マンガン塩水溶液から、マンガン水酸化物の結晶をアルカリ性領域で析出させずに四三酸化マンガンを金属化合物粒子上に晶析させることで金属化合物組成物を製造する。

【0026】

したがって、本発明の金属化合物組成物の製造方法は、粒子含有マンガン塩水溶液からアルカリ性領域でマンガン水酸化物を析出させ、該マンガン水酸化物を酸化剤によって酸化する工程を経ることなく金属化合物組成物を製造する。

30

【0027】

なお、本発明の金属化合物組成物の製造方法は、晶析工程において、マンガン水酸化物の結晶相が全く生成しない態様、及び、水酸化物の微結晶が短時間析出した後、それが六角板状の結晶に成長する前に四三酸化マンガんに転化する態様を含む。すなわち、本発明の金属化合物組成物の製造方法は、晶析工程において、六角板状のマンガン水酸化物の結晶が生じないことを特徴とする。

【0028】

六角板状のマンガン水酸化物の結晶が生じたか否かは、得られた金属化合物粒子の粒子形状と金属化合物組成物との粒子形状の違い、即ち、金属化合物粒子上の四三酸化マンガンの粒子形状を観察することによって判断できる。

40

【0029】

本発明の製造方法において、四三酸化マンガンを晶析させる際の粒子含有マンガン塩水溶液のpH又はスラリーのpHは、マンガン水酸化物が生成し難いpHとすることが好ましく、弱酸性から弱アルカリ性までのpHとすることがより好ましい。

【0030】

具体的には、pHが6以上、9以下であることが好ましく、pH6.5以上、pH8.5以下であることがより好ましい。また、pHの中心値がこの範囲であることが更に好ましい。粒子含有マンガン塩水溶液又はスラリーのpHをこの範囲とすることで、水酸化マンガ生成しにくくなる。

50

【0031】

粒子含有マンガン塩水溶液又はスラリーのpHは、晶析工程中、上述の範囲にすることが好ましい。晶析工程中の粒子含有マンガン塩水溶液又はスラリーのpHのばらつきは小さくすることが好ましい。具体的には、pHを中心値 ± 0.5 の範囲、より好ましくは中心値 ± 0.3 の範囲、更に好ましくは中心値 ± 0.1 の範囲に維持する。

【0032】

本発明の製造方法では、晶析工程において、四三酸化マンガンを晶析させる際の粒子含有マンガン塩水溶液の標準水素電極に対する酸化還元電位（以下、単に「酸化還元電位」ともいう）を0mV以上、300mV以下とすることが好ましく、30mV以上、150mV以下とすることがより好ましい。粒子含有マンガン塩水溶液の酸化還元電位をこの範囲とすることで、マンガン水酸化物が生成しにくくなる。さらに、粒子含有マンガン塩水溶液の酸化還元電位を300mV以下とすることで、針状の粒子形態を有する -MnO_2 が副生しにくくなり、得られる四三酸化マンガン組成物の充填性がより高くなりやすい。

10

【0033】

晶析工程における粒子含有マンガン塩水溶液又はスラリーの酸化還元電位は、晶析工程中、上述の範囲にすることが好ましい。晶析工程中の粒子含有マンガン塩水溶液又はスラリーの酸化還元電位のばらつきを小さくすることが好ましい。具体的には、酸化還元電位を、好ましくは中心値 ± 50 mV、より好ましくは中心値 ± 30 mV、更に好ましくは中心値 ± 20 mVの範囲に維持する。

20

【0034】

晶析工程において、pH、酸化還元電位、又はその両者を上記の範囲として晶析するとともに、pH、酸化還元電位、又はその両者の変動幅を小さくすることで、粒子径が均一な四三酸化マンガン組成物を得ることができる。このようにして得られる金属化合物組成物は充填性が高く、なおかつ、リチウム化合物と均一に反応しやすくなる。

【0035】

粒子含有マンガン塩水溶液はマンガンイオンを含有する。粒子含有マンガン塩水溶液は、マンガンの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、及び酢酸塩の水溶液、又は、マンガン金属や酸化物等を硫酸、塩酸、硝酸、及び酢酸などの各種の酸水溶液に溶解したもの等を使用することができる。

30

【0036】

粒子含有マンガン塩水溶液中の濃度は任意とすることができるが、マンガンイオン濃度として1mol/L以上であることが例示できる。粒子含有マンガン塩水溶液のマンガンイオン濃度を1mol/L以上とすることで、金属化合物粒子上に均一に四三酸化マンガンが分散した金属化合物組成物を効率よく得ることができる。

【0037】

粒子含有マンガン塩水溶液は、マンガンイオンの他に金属化合物粒子を含有する。

【0038】

金属化合物粒子は、平均粒子径が5 μm を超え、10 μm 以上であることが好ましい。平均粒子径が5 μm 以下であると、四三酸化マンガンが晶析する際に、四三酸化マンガンが複数の金属化合物粒子を取り込んだ状態で単一粒子となる。そのため、得られる金属化合物組成物の組成が不均一になるだけでなく、金属化合物組成物の密度が低くなる。金属化合物粒子の平均粒子径の上限は、目的とする金属化合物組成物の粒子径により任意に選択することができる。例えば、平均粒子径の上限として20 μm 以下を挙げることができる。

40

【0039】

金属化合物粒子は、BET比表面積が10 m^2/g 以上であることが好ましく、15 m^2/g 以上であることがより好ましい。BET比表面積が10 m^2/g 以上であることで、金属化合物粒子上に四三酸化マンガンが均一析出しやすくなる。

【0040】

50

金属化合物粒子上に四三酸化マンガンが分散して析出しやすくする観点より、金属化合物粒子は多孔質であることが好ましい。例えば、多孔質な金属化合物粒子として、板状結晶が凝集した二次粒子を挙げることができる。

【0041】

金属化合物粒子は酸化物、水酸化物、炭酸塩を挙げることができ、水酸化物であることが好ましい。

【0042】

金属化合物粒子の金属は、マンガン(Mn)以外の金属元素であることが好ましく、Mn及びLi以外であることがより好ましく、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Mo、Ag、In、Snの化合物の群から選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましい。これらの金属化合物を含有することで、本発明の四三酸化マンガン組成物を原料として得られるリチウムマンガン系複合酸化物の電池特性が向上しやすい。

10

【0043】

リチウムマンガン系複合酸化物を製造した場合に充放電サイクル特性や高温での電池特性を向上させる観点から、コバルト又はニッケルの少なくともいずれかであることがより好ましく、コバルト及びニッケルであることが好ましい。

【0044】

金属化合物粒子が複数金属からなる複合金属化合物である場合、各金属の割合は任意である。例えば、金属酸化物粒子がニッケル-コバルト複合金属化合物である場合、ニッケル/コバルトのモル比として1/5から5/1を、更には4/5~6/5を挙げることができる。

20

【0045】

本発明の製造方法で使用される金属化合物粒子は、上記の物性を有していれば任意のものを使用することができる。

【0046】

特に好ましい金属化合物粒子として、各種の金属イオンを含有する金属塩水溶液から析出させて得られた金属水酸化物の粒子を挙げることができる。

【0047】

金属水酸化物の粒子の析出は、金属塩水溶液にアルカリ水溶液を添加することで行える。

30

【0048】

金属塩水溶液としては、硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等の水溶液や、金属、金属酸化物等を硫酸、塩酸、硝酸、酢酸などの各種の酸水溶液に溶解したものを挙げることができる。また、アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の水溶液を例示することができる。

【0049】

金属水酸化物の析出の際の条件は、大気雰囲気下、窒素雰囲気下等の任意の雰囲気において、温度40以上、pH7.5~10を例示できる。さらに、金属水酸化物粒子の充填性を上げる観点から、反応時間を1時間以上とすることが好ましい。

40

【0050】

本発明の製造方法では、晶析工程において、粒子含有マンガン塩水溶液のpHを調整する場合、アルカリ性の水溶液(以下、アルカリ水溶液)を使用することが好ましい。アルカリ水溶液の種類に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が例示できる。

【0051】

アルカリ水溶液のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の濃度は1mol/L以上を例示することができる。

【0052】

本発明の製造方法において、晶析工程では、粒子含有マンガン塩水溶液の温度は60

50

以上、95 以下、好ましくは70 以上、80 以下を例示することができる。晶析をする際の粒子含有マンガン塩水溶液の温度をこの範囲とすることで、金属化合物粒子が凝集することなく、金属化合物組成物が得られる。そのため、金属化合物組成物の粒子径が均一になりやすくなる。

【0053】

本発明の製造方法では、晶析工程において、酸化剤を使用して晶析を行なうことが好ましい。酸化剤として、酸素含有ガス等の気体酸化剤や、過酸化水素等の液体酸化剤を例示することができる。操作性を簡便にする観点から、酸化剤は気体酸化剤であることが好ましく、酸素含有ガスであることがより好ましく、空気であることが更に好ましい。さらには、気体酸化剤を粒子含有マンガン塩水溶液に吹き込んで晶析することがより好ましい。これにより、四三酸化マンガンの晶析がより均一に起こりやすくなる。

10

【0054】

本発明の製造方法では、晶析工程において、粒子含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を混合することが好ましい。

【0055】

粒子含有マンガン塩水溶液とアルカリ性の水溶液の混合方法は、両者を均一に混合できれば特に限定されない。混合方法としては、粒子含有マンガン塩水溶液にアルカリ水溶液を添加して混合する方法、及び粒子含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を、純水などの溶媒中に添加して混合する方法等が例示できる。粒子含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を十分かつ均一に反応させる観点から、混合方法は粒子含有マンガン塩水溶液とアルカリ水溶液を溶媒に添加して混合する方法が好ましい。

20

【0056】

本発明の製造方法では、粒子含有マンガン塩水溶液から、個々の金属化合物粒子上に四三酸化マンガンを直接晶析する。そのため、反応雰囲気を経験する途中に変更する必要がない。したがって、粒子含有マンガン塩水溶液から直接、かつ、連続的に金属化合物組成物を製造することができる。

【0057】

本発明の製造方法では、晶析工程において、錯化剤を共存させずに晶析することが好ましい。本明細書における錯化剤とは、アンモニア、アンモニウム塩、ヒドラジン、及びEDTAの他、これらと同様の錯化能を有するものである。

30

【0058】

これらの錯化剤は、四三酸化マンガンの晶析挙動に影響を及ぼす。そのため、錯化剤の存在下で得た金属化合物組成物は、錯化剤を用いずに得た金属化合物組成物が同様の組成を有していても充填性や粒子径などの粉末物性が異なる。

【0059】

本発明の金属化合物組成物の製造方法は、得られた金属化合物組成物を焼成して、四三酸化マンガンを通二酸化マンガンとする焼成工程を有していてもよい。

【0060】

本発明のリチウム複合酸化物の製造方法は、上述の金属化合物組成物とリチウム及びリチウム化合物の少なくとも一方とを混合する混合工程と、熱処理する加熱工程と、を有する。

40

【0061】

リチウム化合物は、如何なるものを用いてもよい。リチウム化合物として、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、及びアルキルリチウム等が例示される。好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウム、及び炭酸リチウムなどが例示できる。

【発明の効果】

【0062】

本発明の金属化合物組成物は、リチウムイオン二次電池用の正極活物質であるリチウム複合酸化物の原料として使用できる。

50

【0063】

さらに、本発明の製造方法では、錯化剤、還元剤、雰囲気制御等を必要とせず、従来のリチウム複合酸化物用の原料と比べ、簡便な方法で金属化合物組成物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】実施例1の四三酸化マンガン含有ニッケル - コバルト複合水酸化物の粒子径分布。

【図2】実施例1の四三酸化マンガン含有ニッケル - コバルト複合水酸化物の粉末X線回折図

【図3】実施例1の四三酸化マンガン含有ニッケル - コバルト複合水酸化物のSEM観察結果（図中スケールは1 μm ）

【図4】実施例1で得られたニッケル - コバルト複合水酸化物のSEM観察結果（図中スケールは1 μm ）

【図5】実施例1のリチウム複合酸化物の粉末X線回折図

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0066】

（化学組成の測定）

試料の化学組成はICP発光分析を用いて測定した。

【0067】

（結晶相の同定）

遷移金属複合水酸化物、金属化合物およびリチウムマンガン異種金属複合酸化物の結晶相を、一般的なX線回折装置（マックサイエンス社製MXP-3）を使用して評価した。線源にはCuK線（ $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）を用い、測定モードはステップスキャン、スキャン条件は毎秒 0.04° 、計測時間は3秒、および測定範囲は 2° として 5° から 100° の範囲で測定した。

【0068】

（粒子径分布測定）

原料として使用した金属化合物および金属化合物組成物の粒子径分布は以下の様に測定した。試料 0.5 g をアンモニア水 50 mL 中に投入し、10秒間超音波照射して分散スラリーとした。分散スラリーをマイクロトラックHRA（HONWELL製）に所定量投入し、レーザー回折法で体積分布の測定を行なった。得られた体積分布から、体積粒子径を求めて粒度分布を評価し最頻粒子径を求め、これを平均粒子径とした。

【0069】

（タップ密度測定）

遷移金属複合水酸化物またはリチウムマンガン異種金属複合酸化物 2 g を 10 mL のガラス製メスシリンダーに充填し、手動で200回タッピングした。重量およびタッピング後の体積から、タップ密度を算出した。

【0070】

（電池性能評価）

リチウム複合酸化物の正極としての電池特性試験を行った。

【0071】

リチウム複合酸化物と導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）とを重量比で4：1の割合で混合し、 1 ton/cm^2 の圧力でメッシュ（SUS316製）上にペレット状に成型した後、 150°C で減圧乾燥し電池用正極を作製した。得られた電池用正極と、金属リチウム箔（厚さ 0.2 mm ）からなる負極、およびエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化

10

20

30

40

50

リン酸リチウムを $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の濃度で溶解した電解液を用いて電池を構成した。当該電池を用いて定電流で電池電圧が 4.3 V から 2.5 V の間室温下で充放電させた。初回および 10 回充放電時の放電容量を評価した。

【0072】

実施例 1

[複合金属化合物の製造]

硫酸ニッケル（和光純薬製，試薬特級）及び硫酸コバルト（和光純薬製，試薬特級）を純水に溶解し、 $2 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸ニッケル及び $2 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸コバルトを含む原料溶液を調製した。原料溶液中の Ni / Co モル比は 1 であった。

【0073】

得られた原料溶液 67.3 g を 80 の純水に添加して共沈化合物を析出させ、反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）の pH が 8.0 となるように $2 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。原料溶液の添加後、反応スラリーの攪拌を 1 時間行った。これにより、原料溶液中のニッケル及びコバルトの 99.9% が共沈化合物として析出した。

【0074】

当該反応スラリーの一部を採取し、ろ過、洗浄、乾燥することで、共沈化合物の乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末は、組成が Ni / Co モル比 = $1 : 1$ 、結晶相が層状構造（空間群 $P - 31m$ ）であり、 $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} (\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルト複合水酸化物であることがわかった。また、SEM 観察の結果、当該複合酸化物は板状粒子が凝集して粒子を形成していることが分かった。

【0075】

一方、攪拌後のニッケルコバルト複合水酸化物を含有する反応スラリーに、 $2 \text{ mol} / \text{L}$ の硫酸マンガン水溶液 32.8 g を添加することで、複合共沈物を得た。なお、硫酸マンガン水溶液の添加は、反応スラリー中の酸化還元電位が $100 \pm 20 \text{ mV}$ になる様に酸素ガスを反応スラリーに吹き込み、また、反応スラリーの pH が 7.0 で一定となるように $2 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を反応スラリーに添加しながら行った。

【0076】

硫酸マンガン溶液の添加後、反応スラリーを 1 時間攪拌した後、当該反応スラリーをろ過、洗浄し、得られた複合共沈物を 110 で乾燥することで実施例 1 の複合金属化合物組成物を得た。

【0077】

実施例 1 の複合金属化合物組成物は、金属元素として Ni を 21.1 重量%、 Co を 21.2 重量%、 Mn を 20.3 重量% 含有し、 $\text{Ni} / \text{Co} / \text{Mn}$ モル比 = $1.0 / 1.0 / 1.0$ であった。

【0078】

さらに、当該複合金属化合物組成物の結晶相は、四三酸化マンガン（Hausmannite、空間群 $I41/amd$ ）とニッケルコバルト複合水酸化物（層状構造、空間群 $P - 3m1$ ）との混合相であることがわかった。

【0079】

さらに、SEM 観察の結果により、板状のニッケルコバルト複合水酸化物上に不定形の粒子が確認された。これらの結果より、実施例 1 の複合金属化合物は、 $\text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} (\text{OH})_2$ 上に $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ が析出した、四三酸化マンガン含有ニッケルコバルト複合水酸化物であることが確認できた。さらに、当該四三酸化マンガン含有ニッケルコバルト複合水酸化物では、板状のニッケルコバルト複合水酸化物の二次粒子の表面上に、一次粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の四三酸化マンガンが凝集した、凝集化粒子であることが分かった。

【0080】

実施例 1 の四三酸化マンガン含有ニッケルコバルト複合水酸化物の評価結果を表 1 に示し、粒子径分布を図 1 に、XRD 図を図 2 に、SEM 観察結果を図 3 に示した。

【0081】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 で得られたニッケルコバルト複合水酸化物の SEM 観察結果を図 4 に示した。

【 0 0 8 2 】

[リチウム複合酸化物の製造]

得られた四三酸化マンガン含有ニッケルコバルト複合水酸化物と、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ の炭酸リチウムとを $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ モル比 = 1.05 となるように混合した後、大気中 900°C で 24 時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

【 0 0 8 3 】

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.33} \text{Co}_{0.33} \text{Mn}_{0.34} \text{O}_{2.0}$ 、結晶相が層状岩塩型構造（空間群 $R-3m$ ）の単一相、タップ密度が 2.0 g/cm^3 であった。 10

【 0 0 8 4 】

得られたリチウム複合酸化物の電池特性評価の結果、初回放電容量は 158.5 mAh/g 、10 回目の放電容量は 156.9 mAh/g であった。初回および 10 回目の容量比率は 99.0% であった。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 のリチウム複合酸化物の評価結果を表 2 に、XRD 図を図 5 に示した。

【 0 0 8 6 】

比較例 1

Mn_3O_4 粉末（商品名：ブラウノックス、東ソー株式会社製）、実施例 1 で得られたニッケルコバルト複合水酸化物、及び、炭酸リチウムを、 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co}) / \text{Mn}$ モル比 = $1.05 / (0.33 + 0.33) / 0.34$ となるように混合し、大気中 900°C で 24 時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。 20

【 0 0 8 7 】

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.33} \text{Co}_{0.33} \text{Mn}_{0.34} \text{O}_x$ であった。また、当該リチウム複合酸化物は、結晶相が層状岩塩型構造（空間群 $R-3m$ ）であったが、 Li_2MnO_3 （空間群 $C2/m$ ）及び NiO を含有する混合物であった。

【 0 0 8 8 】

得られたリチウム複合酸化物の電池特性評価の結果、初回放電容量は 126.0 mAh/g 、10 回目の放電容量は 70.7 mAh/g であった。初回および 10 回目の容量比率は 56.1% であった。 30

【 0 0 8 9 】

比較例 1 のリチウム複合酸化物の評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 0 】

比較例 2

塩化ニッケル（和光純薬製、試薬特級）、塩化コバルト（和光純薬製、試薬特級）、及び塩化マンガン（和光純薬製、試薬特級）を純水に溶解し、 0.5 mol/L の塩化ニッケル、 0.5 mol/L の塩化コバルト、及び 0.5 mol/L の塩化マンガンを含む原料溶液を得た。 40

【 0 0 9 1 】

得られた原料溶液を 60°C の純水に添加し、これにより共沈水酸化物を析出させた反応スラリーを得た。なお、原料溶液の添加は、純水（反応スラリー）の pH が 9.0 で一定となるように 3 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を純水（反応スラリー）に添加しながら行った。

【 0 0 9 2 】

得られた共沈化合物スラリーをろ過した後、純水で洗浄し、乾燥し、比較例 2 の共沈化合物を得た。

【 0 0 9 3 】

得られた共沈化合物は、組成が $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn}$ モル比 = $1 : 1 : 1$ であり、結晶相が 50

層状構造であった。これらの結果より、当該共沈化合物は、 $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ で表される、ニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物であることがわかった。粒度分布曲線はシャープな単一ピークを示し、平均粒子径は $8.5 \mu m$ であった。

【0094】

比較例2のニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物の評価結果を表1に示した。

【0095】

[リチウム複合酸化物の製造]

得られたニッケル - コバルト - マンガン複合水酸化物と炭酸リチウムとを、 $Li / (Ni + Co + Mn)$ モル比 = $1.05 / 1$ となるように混合し、大気中 $900^\circ C$ で12時間焼成してリチウム複合酸化物を得た。

【0096】

得られたリチウム複合酸化物は、組成が $Li_{1.04}[Ni_{0.33}Mn_{0.34}Co_{0.33}]O_2$ であった。また、当該リチウム複合酸化物は、結晶相が層状岩塩構造(空間群 $R-3m$) であることがわかった。また、粒子径分布は広範であり、タップ密度は $2.84 g/cm^3$ であった。

【0097】

得られたリチウム複合酸化物の電池性能評価の結果、初回放電容量は $150.0 mAh/g$ 、10回目の放電容量は $148.0 mAh/g$ であった。初回および10回目の容量比率は 98.7% であった。

【0098】

比較例2のリチウム複合酸化物の評価結果を表2に示した。

【0099】

【表1】

	化学組成 (重量%)			結晶相	平均粒子径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)
	Ni	Co	Mn			
実施例1	21.1	21.2	20.3	$(Ni, Co)(OH)_2$ 層状、空間群 $P-3m1$ Mn_3O_4 Hausmannite型	8.5	18.8

【0100】

【表2】

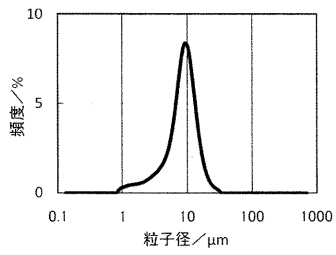
	初回放電容量 (mAh/g)	10回目放電容量 (mAh/g)	放電容量比率(%) 10回/初回
実施例1	158.5	156.9	99.0
比較例1	126.0	70.7	56.1
比較例2	150.0	148.5	98.5

【0101】

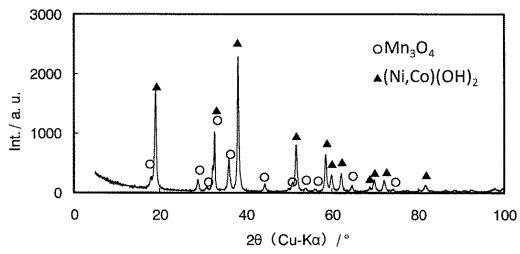
実施例及び比較例の結果より、本発明の金属化合物組成物を使用して得られたリチウム系複合酸化物は、乾式混合や、共沈法により得られたリチウム系複合酸化物と比較しても充放電サイクル寿命が高かった。さらに、実施例のリチウム複合酸化物は、初回放電容量が比較例2のリチウム複合酸化物よりも大かった。これにより、本発明の金属化合物組成物を使用して得られたリチウム複合酸化物は、充放電サイクル寿命のみならず、放電容

量も大きくなることが分かった。

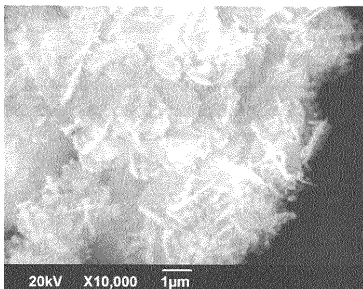
【 図 1 】



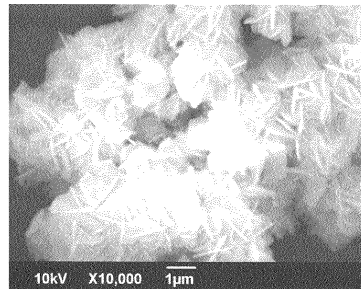
【 図 2 】



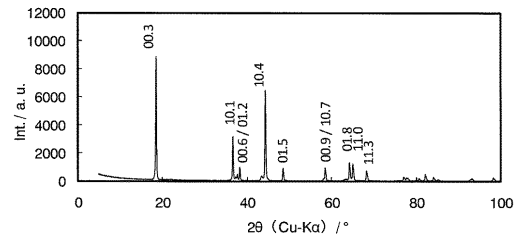
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-114088(JP,A)

特開2001-261343(JP,A)

Pattanayak, J. et al, Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution, *Thermochimica Acta*, NL, Elsevier Science, 1989年11月 1日, 153, p193-204

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 53/00

C01G 45/02

H01M 4/36

H01M 4/50

H01M 4/52