

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-152753  
(P2004-152753A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	4 G O 4 8
CO 1 G 53/00	CO 1 G 53/00	A 5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	C 5 H O 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-350447 (P2003-350447)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成15年10月9日 (2003.10.9)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
(31) 優先権主張番号	特願2002-297239 (P2002-297239)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(32) 優先日	平成14年10月10日 (2002.10.10)	(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
		(72) 発明者	犬飼 洋志 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

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) 【要約】

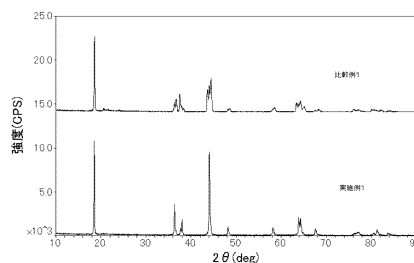
【課題】

リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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簡便な製造方法を提供する。

【解決手段】

リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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において、金属化合物の混合物であって、リチウムとニッケルとマンガンとホウ素とを含有する混合物を焼成することを特徴とする製造方法。リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、層状構造を有する化合物が、X線回折において、組成式  $Li [ Ni_{(x-y)} Li_{(1/3-2x/3)} Mn_{(2/3-x/3-y)} Co_{2y} ] O_2$  (ただし、xは0より大きく0.5以下であり、yは0以上1/6以下であり、 $x > y$ である。) で表され層状構造を有する化合物と同一定される化合物である前記記載の製造方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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において、金属化合物の混合物であって、リチウムとニッケルとマンガンとホウ素とを含有する混合物を焼成することを特徴とする製造方法。

## 【請求項 2】

リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、層状構造を有する化合物が、X線回折において、組成式  $Li [ Ni_{(x-y)} Li_{(1/3-2x/3)} Mn_{(2/3-x/3-y)} Co_{2y} ] O_2$  (ただし、 $x$  は 0 より大きく 0.5 以下であり、 $y$  は 0 以上  $1/6$  以下であり、 $x > y$  である。) で表され層状構造を有する化合物と同定される化合物である請求項 1 に記載の製造方法。

10

## 【請求項 3】

金属化合物の混合物が乾式混合により得られる混合物である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とする非水二次電池用正極活物質。

## 【請求項 5】

請求項 4 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】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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。

30

## 【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、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、層状構造を有する化合物である組成式  $Li Co_{1/3} Ni_{1/3} Mn_{1/3} O_2$  や  $Li Ni_{1/2} Mn_{1/2} O_2$  (例えば、非特許文献 1 参照。)、また、 $Li [ Ni_x Li_{(1/3-2x/3)} Mn_{(2/3-x/3)} ] O_2$  ( $0 < x < 1/2$ )、 $Li [ Ni_x Co_{1-2x} Mn_x ] O_2$  ( $0 < x < 1/2$ ) で表される新しい化合物(例えば、非特許文献 2 参照。)等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。ここで、層状構造とは、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(例えば、非特許文献 3 参照。 )。

40

## 【0005】

従来、これらの化合物を合成するためには、ニッケルとマンガンの複合水酸化物が用いられていた(例えば、非特許文献 1 ~ 3 参照。 )。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。そこで、雰囲気制御を厳密に行う必要のない簡便な製造方法が求められていた。

50

## 【0006】

【非特許文献1】ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters), 日本化学会, 2001年8月, p. 744

【非特許文献2】第42回電池討論会予稿集、2001年11月21日、講演番号2I12

【非特許文献3】エレクトロケミカル・アンド・ソリッド - ステート・レターズ (Electrochemical and Solid-State Letters), (米国), エレクトロケミカル・ソサエティ, インク (Electrochemical Society, Inc.), 2001年12月, Vol. 4, p. A200 - A203

## 【発明の開示】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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簡便な製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、金属化合物の混合物でありリチウムとニッケルとマンガンとを含有する混合物を焼成することにより、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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方法について鋭意検討した結果、前記混合物としてホウ素が含有された混合物を用いると、雰囲気制御を厳密に行う必要がなく、焼成するだけで簡便に該正極活物質が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

## 【0009】

すなわち本発明は、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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において、金属化合物の混合物であって、リチウムとニッケルとマンガンとホウ素とを含有する混合物を焼成する製造方法を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の製造方法によれば、リチウムと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。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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、ホウ素またはホウ素化合物を含む混合物であって、リチウムとニッケルとマンガン以外にホウ素を含有する混合物を焼成することを特徴とする。なお、本発明においてはホウ素は金属の中に含まれる。

## 【0012】

40

該混合物を最も簡便に製造するには、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、ホウ素化合物を混合すればよい。リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物としては、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。ホウ素化合物としては、三酸化二ホウ素、ホウ酸 (オルトホウ酸)、メタホウ酸、四ホウ酸、ホウ酸リチウム等の各種ホウ酸塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物のうち、乾式での混合プロセスに適する点で、ホウ酸 (オルトホウ酸) が好ましい。該混合物中のホウ素またはホウ素化合物の含有量は、該混合物中のリチウムのモル数に対して0.1~10モル%が好ましい。0.1モル%より少ないと層状構造を有する化合物の生成が不十分となるおそれがあり好ましくない。また10モル%を上回ると、電池に用いた場合の過電圧が大きくなり、特に低温での放電

50

容量が低下するおそれがある。

【0013】

これらの金属化合物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、乾燥工程が省略でき簡便な乾式混合によっても、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、層状構造を有する化合物を得ることができるため、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。

【0014】

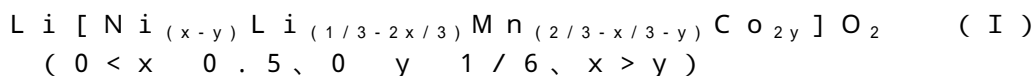
このように、リチウムとニッケルとマンガンとホウ素とを含有する金属化合物混合物は、リチウム化合物とニッケル化合物とマンガン化合物とホウ素化合物を混合することにより製造することができるが、本発明においては該混合物の製造方法は特に限定されない。例えば、リチウムとニッケルとマンガンとホウ素を含有する水溶液から水を除去する製造方法、水中にニッケルとマンガンを含む水溶液とアルカリ水溶液を滴下してニッケルとマンガンを含む沈澱を得て、その沈澱とリチウム化合物とホウ素化合物を混合して製造する方法なども用いることもできる。

【0015】

混合物を必要に応じて圧縮成形した後、好ましくは600以上1200以下の温度範囲、より好ましくは800以上1100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、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、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、焼成の雰囲気としては、窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気；空気、酸素、酸素含有アルゴン、酸素含有窒素などの酸化性雰囲気；水素含有窒素、水素含有アルゴンなどの還元性雰囲気のいずれも用いることができるが、酸化性雰囲気が好ましい。焼成の後、振動ミル、ジェットミル、乾式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。

【0016】

本発明における非水二次電池用正極活物質は、リチウムとニッケルとマンガンとを含有し、層状構造を有する化合物からなり、X線回折において組成式



で表される化合物と同定される化合物である場合が好ましい。組成式(I)においてy > 0、即ちCoを含有すると、サイクル特性が向上するので好ましい。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、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、結晶構造が変化せず、X線回折において組成式(I)で表わされる化合物と同定される化合物であればよい。

【0017】

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。

また、必要に応じ、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル型リチウムマンガン酸化物、オリビン型リン酸鉄リチウム、およびそれらの構成元素の一部を他元素で置換したもの等、本発明の非水二次電池用活物質以外の活物質を混合してもよい。

【0018】

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

10

20

30

40

50

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。

【0019】

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。

【0020】

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。

【0021】

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。

【0022】

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。

【0023】

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。

【0024】

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。

【0025】

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するなどして固着する方法が挙げられる。

【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 μ m程度が好ましい。

【0027】

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

10

20

30

40

50

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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 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。

#### 【0028】

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、ビニレンカーボネート、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、 $\gamma$ -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、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト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。

10

20

#### 【0029】

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。

#### 【0030】

また、特に優れた安全性向上効果が得られる点で、 $\text{LiPF}_6$ 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。

30

#### 【0031】

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リ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。

40

#### 【0032】

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。

#### 【0033】

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。

#### 【実施例】

#### 【0034】

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

50

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。

#### 【0035】

##### (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P V D F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。

#### 【0036】

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LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルとなるように溶解したものを(以下、LiPF<sub>6</sub>/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。

#### 【0037】

##### (2) 粉末X線回折測定

測定は、理学電機株式会社製RINT型を使用し、以下の条件で行った。

X線 : CuK

電圧-電流 : 40kV-140mA

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°

#### 【0038】

##### 実施例1

##### (1) 正極活物質の合成

まず水酸化リチウム(本荘ケミカル株式会社製)、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%)、炭酸マンガン(和光純薬工業株式会社製、試薬特級、マンガン含有量46.4重量%)、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;和光純薬工業株式会社製、試薬特級)を各元素のモル比がLi：Ni：Mn：B=1.0：0.5：0.5：0.02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E1(組成式(I)においてx=0.5、y=0の場合であり、組成式Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>]O<sub>2</sub>により表わされる化合物である。)を得た。E1の粉末X線回折測定結果を図1に示した。E1はOhzukuらの報告(非特許文献1)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

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、定電流放電による充放電試験を実施した。

充電最大電圧4.3V、充電時間8時間、充電電流0.5mA/cm<sup>2</sup>

放電最小電圧3.0V、放電電流0.5mA/cm<sup>2</sup>

放電容量の変化を図2に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ127および124mAh/gとなり、高容量で、良好なサイクル特性を示した。

#### 【0040】

##### 比較例1

##### (1) 正極活物質の合成

ホウ酸を加えなかったこと以外は実施例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1に示した。C1にはOhzukuらの報告

10

20

30

40

50

と同様の層状構造の他に、NiOとLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>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

C1を用いて平板型電池を作製し、実施例1と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図2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83mAh/gと低容量であった。

【0042】

実施例2

(1) 正極活物質の合成

まず、水酸化ニッケル(オーエムグループ、インク(OM Group, Inc.)製、プレーングレード、ニッケル含有量61.1重量%)、二酸化マンガン(株式会社高純度化学研究所製、純度99%)、四三酸化コバルト(正同化学工業株式会社製、製品名酸化コバルトHCO、コバルト含有量73.0%)を各元素のモル比がNi:Mn:Co=0.4:0.4:0.2となるように秤取した後、アルミナボールを用いた乾式ボールミルで混合した。その後水酸化リチウム(本荘ケミカル株式会社製)、該混合物、ホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:和光純薬工業株式会社製、試薬特級)を各元素のモル比がLi:Ni:Mn:Co:B=1.0:0.4:0.4:0.2:0.02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E2(組成式(I)においてx=0.5、y=0.1の場合であり、組成式Li[Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>により表わされる化合物である。)を得た。E2の粉末X線回折測定結果を図3に示した。E2はOhzukuらの報告(非特許文献1)と同様の層状構造を有することが確認された。

(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

E2を用いて平板型電池を作製し、実施例1と同様に充放電試験を実施した。

放電容量の変化を図4に示した。10および20サイクル目の放電容量は、それぞれ139および138mAh/gとなり、高容量で、良好なサイクル特性を示した。

【0043】

比較例2

ホウ酸を加えなかったこと以外は実施例2と同様にして、非水二次電池用正極活物質C2を得た。C2の粉末X線回折測定結果を図3に示した。C2にはOhzukuらの報告と同様の層状構造の他に、NiOとLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>の回折線が認められた。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】実施例1および比較例1における粉末X線回折測定結果を示す図。

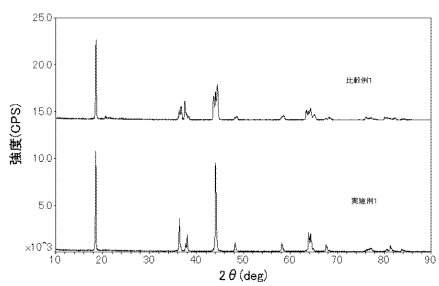
【図2】実施例1および比較例1における放電容量のサイクル変化を示す図。

【図3】実施例2および比較例2における粉末X線回折測定結果を示す図。

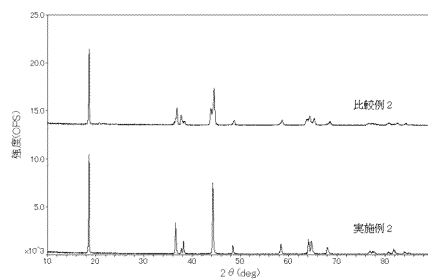
【図4】実施例2における放電容量のサイクル変化を示す図。



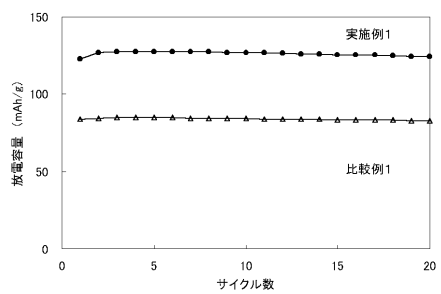
【 図 1 】



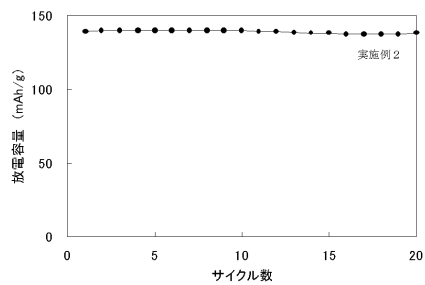
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05 AE07  
5H029 AJ03 AJ14 AK02 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ04 CJ02 CJ08 DJ17  
HJ02  
5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB05 CB07 CB08  
CB09 CB12 FA18 GA02 GA10 HA02