

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5716923号
(P5716923)

(45) 発行日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 4/505 (2010. 01) HO 1 M 4/505
 HO 1 M 4/525 (2010. 01) HO 1 M 4/525
 HO 1 M 10/0525 (2010. 01) HO 1 M 10/0525

請求項の数 9 (全 20 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-82402 (P2012-82402) | (73) 特許権者 | 000166443 戸田工業株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成24年3月30日 (2012. 3. 30) | | 広島県広島市南区京橋町1番23号 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-216549 (P2012-216549A) | (72) 発明者 | 渡邊 浩康 |
| (43) 公開日 | 平成24年11月8日 (2012. 11. 8) | | 福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田 |
| 審査請求日 | 平成26年2月13日 (2014. 2. 13) | | マテリアル株式会社北九州工場内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-80118 (P2011-80118) | (72) 発明者 | 森田 大輔 |
| (32) 優先日 | 平成23年3月31日 (2011. 3. 31) | | 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 戸田工業株式会社小野田事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 山本 学武 |
| | | | 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 |
| | | | 戸田工業株式会社小野田事業所内 |
| | | (72) 発明者 | 古賀 一路 |
| | | | 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 |
| | | | 戸田工業株式会社小野田事業所内 |
| | | | 最終頁に続く |

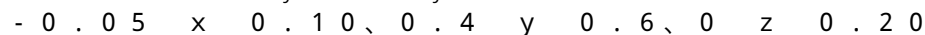
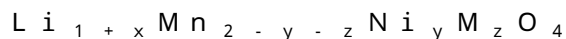
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用活物質粉末、並びに非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が下記化学式(1)で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けしたとき、I(311)とI(111)との割合(I(311)/I(111))が35~43%の範囲である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

(化学式1)



(M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi から選ばれる1種または2種以上)

【請求項2】

平均二次粒子径(D50)が4~30μmである請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項3】

BET法による比表面積が0.05~1.00m²/gの範囲である請求項1又は2記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項4】

タップ密度(500回)が1.7g/ml以上である請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末におけるナトリウム含有量が 30 ~ 2000 ppm で、硫黄含有量が 10 ~ 600 ppm、且つ不純物の総和が 5000 ppm 以下である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定にて -40 から 70 まで昇温したときに吸熱量が 0.3 ~ 0.8 J/mg の範囲である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、リチウム金属対比で 3.0 V 以上の容量が 130 mAh/g 以上であって 4.5 V 以上の容量が 120 mAh/g 以上であり、且つ、対極が人造黒鉛として 200 サイクルにおけるサイクル維持率が下記評価方法で 55% 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

サイクル維持率 (%) : 25 の環境で、1 C の電流密度で 3.0 V から 4.8 V (CC 操作) とした充放電を 200 サイクル行い、1 サイクル目の放電容量 (c) と 200 サイクル目の放電容量 (d) としたとき、1 サイクル目の放電容量に対する 200 サイクル目の放電容量 (d / c × 100) をサイクル維持率 (%) とした。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、対極が Li である二次電池を作製し、25 でのサイクル試験にて、1 C の電流密度で 3.0 V から 4.8 V (CC 操作) とした充放電を行い、30 サイクル後における放電容量において、(3.5 V - 3.0 V) の容量が 2 mAh/g 以下である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末を使用した非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

高い放電電圧を持ち、放電容量が高く、且つ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末及びその製造法、並びに非水電解質二次電池を提供する。

【背景技術】

【0002】

近年、AV 機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、放電電圧が高い、または放電容量が大きいという長所を有する高いエネルギーを持ったリチウムイオン二次電池が注目されており、特に、リチウムイオン二次電池を、素早い充放電が求められる電動工具や電気自動車に用いるには優れたレート特性が求められている。

【0003】

従来、4 V 級の電圧をもつリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、ジグザグ層状構造の LiMnO_2 、層状岩塩型構造の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiNiO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は高い放電容量を有する電池として注目されてきた。

【0004】

しかし、 LiNiO_2 は、放電電圧が低く、充電時の熱安定性及びサイクル特性、レー

10

20

30

40

50

ト特性にも劣るため、更なる特性改善が求められている。また、高い容量を得ようと高電圧充電を行うと構造が破壊されてしまうという問題もある。

【0005】

また、 LiMn_2O_4 は、レート特性及びサイクル特性には優れるものの、放電電圧及び放電容量が低く、高エネルギー正極活物質とは言い難いものである。

【0006】

そこで近年、放電電圧の高い正極活物質が注目されている。代表的な例として、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、 LiFeMnO_4 、 LiNiVO_4 等が知られている。

10

【0007】

中でも、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、4.5V以上に放電プラトー領域が存在する高い放電電圧を持ち、且つレート特性及びサイクル特性にも優れているので次世代正極活物質として特に注目されている。

【0008】

エネルギー密度の観点から、高電圧でより高い容量を持ち、且つ、サイクル特性をも満足させる正極活物質は、過去から続く尽きない要求となっている。

【0009】

従来、組成： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を有する正極活物質粒子粉末に対して、種々の改良が行われている（特許文献1～7、非特許文献1、2）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特表2000-515672号公報

【特許文献2】特開平9-147867号公報

【特許文献3】特開2001-110421号公報

【特許文献4】特開2001-185145号公報

【特許文献5】特開2002-158007号公報

【特許文献6】特開2003-81637号公報

【特許文献7】特開2004-349109号公報

30

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】第48回電池討論会予稿(2007)2A16

【非特許文献2】J. Electrochem. Society, 148(7)A723-A729(2001)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

放電電圧が高く、放電容量に優れ且つ、サイクル特性が良好である非水電解質二次電池用の正極活物質は、現在最も要求されているところであるが、未だ必要十分な要求を満たす材料は得られていない。

40

【0013】

即ち、前記特許文献1～7、非特許文献1の技術をもってしても高電圧による作動であり放電容量に優れ、さらにサイクル特性といった長期安定性に対する改善は十分ではなかった。

【0014】

特許文献1では、硝酸マンガ、硝酸ニッケル、硝酸リチウムをエタノール溶媒しカーボンプラックを添加してアンモニア溶液と混合するゾルゲル法でNiが均一に固溶したニッケル含有マンガ酸リチウム粒子粉末を得たとの報告があるが、工業的な観点から製造法上多数量を製造することが難しい上に、放電容量が100mAh/gを下回っていて実

50

用的ではない。

【 0 0 1 5 】

特許文献 2 では、電解二酸化マンガンと硝酸ニッケルと水酸化リチウムを混合し固層法により高電圧作動可能で、サイクル特性に優れた正極活物質が得られたことを報告しているが、電池の放電カーブにおいて、4 V 付近に Mn^{3+} 由来であると考えられるプラトーが確認でき、そのプラトーによる容量も 10 mA h / g を超えていることから、高電圧用正極材料としては不安定であり実用的ではない。

【 0 0 1 6 】

特許文献 3 では、炭酸リチウムと MnO_2 と硝酸ニッケルをエタノール溶媒によりボールミル混合することでゲル状前駆体生成し、焼成することにより正極活物質を作製したのちに、同様の手法で前記正極活物質に対して F, Cl, Si, S といった化合物を表面処理し焼成することで正極活物質粒子に対して F, Cl, Si, S といった元素が粒子外部に向けて濃度勾配を持った正極活物質を提案し、前記元素の効果により高電圧作動における電池内の電解液との反応を抑えることで電池特性を維持できるといった報告があるが、この手法では F, Cl, Si, S が 16 d サイトに置換されるため、該サイトにおける Mn と Ni のモル濃度が相対的に減ってしまい、結果として正極活物質粒子そのものが充放電に対してもろくなってしまうため、高電圧用正極材料としては不安定であり実用的ではない。

【 0 0 1 7 】

特許文献 4 では、マンガン化合物とニッケル化合物及び、アンモニウム化合物を用いて共沈させることで一次粒子が針状である球状の前駆体を得ることで Li 化合物と混合して焼成する際に Ni と Mn が反応し易くなり、不純物層になりうる残留 Ni (NiO) を減らすことができると報告があるが、高電圧作動で且つ大きい放電容量は得られているが、初期放電容量に関する議論のみでサイクル特性といった安定性については言及されていない。また、該発明による正極活物質は前駆体生成の際に不純物を多量に含んでしまう可能性があり、その不純物により電池作動において不安定となりうる可能性がでてしまう。

【 0 0 1 8 】

特許文献 5 では、水酸化ナトリウム溶液中に、硫酸マンガンと硫酸ニッケルと錯化材としてアンモニアを混合した溶液を徐滴下することで前駆体である球状のマンガンニッケル前駆体を得た後、Li 化合物との混合物を 950 以上の温度範囲で本焼成を行い、次いで、アニール工程を行うことで高電圧用正極活物質を得ているが、前駆体の結晶性が低いために Li 化合物との混合後の本焼成にて 1000 近い温度で焼成する必要があり、その結果、充放電カーブの形状から酸素欠損による価数補償のために Mn^{3+} が生成している。また、この製造法では球状粒子内にナトリウム分も硫黄分も多く残留してしまい、電池としたときに不安定となりうる可能性がある。

【 0 0 1 9 】

特許文献 6 では、硝酸リチウムと硝酸マンガンと硝酸ニッケルを混合後、PVA を滴下して造粒してから最大でも 500 で焼成を行うことで高容量の正極材料を得たと報告があるが、焼成温度が低いので結晶性を上げることが困難であり、結晶性の低さからサイクル特性といった長期特性が得られない可能性がある。

【 0 0 2 0 】

特許文献 7 では、水酸化ナトリウム水溶液中に硫酸マンガンと硫酸ニッケルの混合物を pH コントロールし徐滴下することで錯化材を使用することなく、一次粒子が小さい球状のマンガンニッケル水酸化物を生成し、該水酸化物を 900 で熱処理を行うことで Ni が均一に粒子内に固溶し、且つタップ密度が高いニッケルマンガン複合酸化物を得、Li 化合物と反応した正極活物質について報告しているが、該発明による前駆体は錯化材を使用しないため凝集二次粒子の形状がいびつになってしまい (SEM 像より)、前駆体を高温で熱処理しても十分なタップ密度は得られていない。

【 0 0 2 1 】

非特許文献 1 では、本明細書に記載してある結晶構造を有していることを記載している

10

20

30

40

50

が、具体的な製造方法やその形状といった記載がされていない。

【0022】

また、非特許文献2では、マンガン酸リチウムの酸素欠損による低温時の相転移に伴う発熱/吸熱について論じているが、ニッケル含有マンガン酸リチウムの酸素欠損やMnサイトにNiが置換したことによる影響等が加わったときの低温時の挙動については論じられていない。

【0023】

そこで、本発明では、放電電圧が高く、充放電容量に優れ、且つサイクル特性が良好であるニッケル含有マンガン酸リチウム粒子粉末からなる正極活物質粒子粉末及びその製造方法、ならびに該正極活物質粒子粉末を含有する正極からなる非水電解質二次電池を提供する。

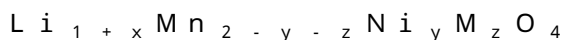
10

【課題を解決するための手段】

【0024】

即ち、本発明は、組成が下記化学式(1)で示されるスピネル構造を有する非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末のX線回折についてFd-3mで指数付けしたとき、I(311)とI(111)との割合(I(311)/I(111))が35~43%の範囲である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明1)。

(化学式1)



$$-0.05 \leq x \leq 0.10, 0.4 \leq y \leq 0.6, 0 \leq z \leq 0.20$$

(M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi から選ばれる1種または2種以上)

20

【0025】

また、本発明は、平均二次粒子径(D50)が4~30μmである請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明2)。

【0026】

また、本発明は、BET法による比表面積が0.05~1.00m²/gの範囲である本発明1又は2記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明3)。

【0027】

また、本発明は、タップ密度(500回)が1.7g/ml以上である本発明1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明4)。

30

【0028】

また、本発明は、本発明1~4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末におけるナトリウム含有量が30~2000ppmで、硫黄含有量が10~600ppm、且つ不純物の総和が5000ppm以下であることを特徴とする本発明1~6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明5)。

【0029】

また、本発明は、本発明1~5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定にて-40 から70 まで昇温したときに吸熱量が0.3~0.8J/mgの範囲である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明6)。

40

【0030】

また、本発明は、本発明1~6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、該正極活物質粒子粉末を用いて非水電解質二次電池としたときに、リチウム金属対比で3.0V以上の容量が130mAh/g以上であって4.5V以上の容量が120mAh/g以上であり、且つ、対極が人造黒鉛として200サイクルにおけるサイクル維持率が55%以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明7)。

50

【0031】

また、本発明は、本発明1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末において、対極がLiである二次電池を作製し、25でのサイクル試験にて30サイクル後における放電容量において、(3.5V - 3.0V)の容量が2mAh/g以下である非水電解質二次電池用正極活物質粒子粉末である(本発明8)。

【0032】

また、本発明は、本発明1～8のいずれかに記載の正極活物質粒子粉末を使用した非水電解質二次電池である(本発明9)。

【発明の効果】

【0033】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は放電電圧が高く、放電容量が大きく、且つ、サイクル特性が良好である非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】実施例1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

【図2】比較例1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のX線回折図である。

【図3】実施例1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

【図4】比較例1で得られたリチウムイオン電池用正極活物質粒子粉末のSEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次のとおりである。

【0036】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、少なくとも立方晶スピネル構造であり、X線回折にてFd - 3mで指数付けでき、Mnを主成分とし、少なくともNiと複合的に酸化しており、LiとNi及びMnを含有する化合物である。

【0037】

本発明に係る正極活物質粒子粉末の構造は、X線回折にてFd - 3mで指数付けしたときに、(311)面のピーク強度(I(311))と(111)面のピーク強度(I(111))との割合(I(311)/I(111))が、35～43%の範囲となる。ピーク強度比の割合が前記範囲内となることによって、放電容量が高く且つ、サイクル特性が良好である。前記ピーク強度比は好ましくは36～42%の範囲である。前記ピーク強度比が35%未満の場合には、正極活物質粒子粉末においてスピネル構造そのものを維持できなくなってしまう。前記ピーク強度比が43%を超える場合、十分な放電容量とサイクル特性が得られない。

【0038】

(311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合は、リートベルト解析にてシミュレーションした結果、正極活物質におけるスピネル構造中のLiが占有している8aサイトへの遷移金属などの置換量と相関があることが分かった。前記ピーク強度比が大きいとき、正極活物質粒子粉末中で8aサイトに固溶しているNi量が大きくなる結果となった。

【0039】

8aサイトにNiが固溶している場合、充放電によるNiの2価/4価の価数変化による膨張収縮のために8aサイトの四面体構造も膨張収縮してしまい、結果として立方晶として構造の安定性が悪化し、そのためにサイクル特性も悪化してしまうと考えられる。

【0040】

また、8aサイトで膨張収縮するNiの存在のために、8aサイトから16cサイトを

10

20

30

40

50

通り界面に拡散される（電解液中に拡散される）Liイオンの拡散抵抗となるので、結果的には8aサイトにLiが戻れなくなることで、電池容量が低下してしまうと考えられ、そのためにサイクル特性が悪化してしまうと考えられる。

【0041】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、化学式： $Li_{1+x}Mn_{2-y-z}Ni_yM_zO_4$ （xの範囲が $-0.05 < x < 0.10$ ，yの範囲が $0.4 < y < 0.6$ ，zの範囲が $0 < z < 0.20$ ）で表すことができる。

また、異種元素Mとしては、Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W及びBiから選ばれる1種または2種以上を置換させてもよく、より好ましい添加元素はMg, Al, Si, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Sb, Wである。その前記異種元素Mの含有量zは該スピネル型構造を有する化合物の化学式において0.20以下が好ましい。本発明に係る正極活物質粒子粉末は、スピネル型構造を有することで5Vという高い電圧で充電を行っても構造が崩壊することなく、充放電サイクルが行える。また、酸素は常識の範囲で酸素欠損を伴っていてもよい。化学式への記載は省いてある。

【0042】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、Ni含有量がMe分総量（Mn、Ni及び置換元素Mの総量）に対して20～30mol%である。Ni含有量が20mol%未満の場合、4.5V以上の放電プラトー領域が少なくなり過ぎ高い放電容量が得られず、また構造が不安定となる。Ni含有量が30mol%を超える場合、スピネル型構造以外に酸化ニッケルなどの不純物相が大量に生成し、放電容量が低下する。Ni含有量はより好ましくは22～29mol%、さらに好ましくは23～27mol%である。

【0043】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、 $(Li / (Ni + Mn + M))$ がモル比で0.475～0.575である。 $(Li / (Ni + Mn + M))$ が0.475未満では充電に寄与できるリチウムが少なくなると充電容量が低くなり、0.575を超えると逆にリチウムが多くなりすぎてLiイオンの移動が妨げられ、放電容量が低くなる。 $(Li / (Ni + Mn + M))$ は、好ましくは0.48～0.55、より好ましくは0.49～0.53である。

【0044】

本発明に係る正極活物質粒子粉末において、X線回折により立方晶系のスピネル構造に帰属されることが必要である。そのためには、Niが正極活物質粒子に対し均一に拡散している必要がある。均一に拡散していない場合、X線回折にてNiOのピーク（ショルダー）がみられる。NiOのピークが大きくなると構造的に不安定となり、電池特性が悪化すると考えられる。

【0045】

本発明に係る正極活物質粒子粉末の平均二次粒子径（D50）は4～30μmが好ましい。平均二次粒子径が4μm未満の場合、電解液との接触面積が上がりすぎることによって電解液との反応性が高くなり、充電時の安定性が低下する可能性がある。平均二次粒子径が30μmを超えると、電極内の抵抗が上昇して、充放電レート特性が低下する可能性がある。平均二次粒子径は4～20μmがより好ましく、更により好ましくは4～15μmである。

【0046】

本発明に係る正極活物質粒子粉末の比表面積（BET法）は0.05～1.00m²/gが好ましい。比表面積が小さすぎると電解液との接触面積が小さくなりすぎて放電容量が低下し、大きすぎると過剰に反応しすぎてしまい放電容量が低下する。比表面積は0.10～0.90m²/gがより好ましく、さらにより好ましくは0.20～0.80m²/gである。

【0047】

本発明に係る正極活物質粒子粉末のタップ密度（500回タッピング）は1.70g/ml以上であることが好ましい。タップ密度が1.70g/mlより小さいとき、該粉末

10

20

30

40

50

の充填性が悪く電池特性、特に出力特性とサイクル特性が悪化してしまう。タップ密度は 1.80 g/m^3 以上がより好ましく、さらにより好ましくは 1.85 g/m^3 以上である。

【0048】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、Na含有量が $30 \sim 2000 \text{ ppm}$ であることが好ましい。Na含有量が 30 ppm 未満のとき、スピネル型構造を保持する力が弱くなり、 2000 ppm より多いとリチウムの移動が阻害され、放電容量が低下する場合がある。Na含有量は $35 \sim 1800 \text{ ppm}$ がより好ましく、さらにより好ましくは $40 \sim 1700 \text{ ppm}$ である。

【0049】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、S含有量が $10 \sim 600 \text{ ppm}$ であることが好ましい。S含有量が 10 ppm 未満のとき、リチウムの移動に与える電気的な作用が得られず、 600 ppm より多いと、該正極活物質を使用して電池としたときに局部的に FeSO_4 などが析出されマイクロショートの原因となってしまう場合がある。より好ましいS含有量は $15 \sim 500 \text{ ppm}$ である。

【0050】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、不純物の総和が 5000 ppm 以下である。不純物の総和が 5000 ppm を超える場合、所望の組成に対して組成ずれが生じた状態となり、結果として放電容量が低下する。不純物の総和は、好ましくは 4000 ppm 以下であり、より好ましくは 3500 ppm 以下である。

【0051】

一般的にはニッケルマンガンスピネル構造を有する正極活物質粒子粉末にて酸素欠損が多い場合、低温領域における示差走査熱量測定でスピネル構造の立方晶と正方晶（若しくは斜方晶）の相転移における吸発熱反応が見られる。非特許文献2ではマンガンスピネルで酸素欠損による相転移による反応について論じられているが、本発明では、後述する電池測定による 4 V 領域の 3 価 Mn によるプラトーが小さい＝酸素欠損が少ないにも関わらず、本発明に係る正極活物質粒子粉末は相転移により大きい吸発熱反応が行われている。これは、スピネル構造における 16 d サイトの Mn と Ni の存在状態に依存していると考えられる。本発明に係る正極活物質粒子粉末の発熱量が大きい理由は明らかではないが、本発明では、正極活物質粒子粉末の示差走査熱量測定において -40 から 70 まで昇温したときに吸熱量が $0.3 \sim 0.8 \text{ J/mg}$ の範囲であると十分な放電容量が得られ、また、サイクル特性も良好であることを見出した。

【0052】

低温領域での相転移による反応で、本発明に係る正極活物質粒子粉末が大きな熱量を有する理由は未だ明らかではないが、酸素欠損による情報だけではなく、正極活物質粒子粉末の合成時による Mn と Ni の存在状態も含めた情報が得られているのではないかと本発明者らは考えている。

【0053】

次に、本発明に係る正極活物質粒子粉末の製造方法について述べる。

【0054】

即ち、本発明に係る正極活物質粒子粉末は、立方晶スピネル構造を有するマンガんとニッケルが主成分である複合酸化物を前駆体とし、当該前駆体とリチウム化合物とを所定のモル比で混合した後、酸化性雰囲気中で $680 \sim 1050$ で焼成し、引き続き、 $500 \sim 700$ で焼成することで得られる。

【0055】

本発明に用いる前駆体であるマンガニッケル複合酸化物は、 $\text{Fd} - 3 \text{ m}$ の空間群に帰属するスピネル構造で、主成分であるマンガんとニッケルが 8 a サイト及び/又は 16 d サイトに均一に分布している酸化物である。また、該前駆体について、マンガんとニッケル以外の元素を導入した複合酸化物であってもよい。

【0056】

本発明に用いる前記前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、MnとNiが主成分の複合酸化物において、実質的に単相であることが好ましい。

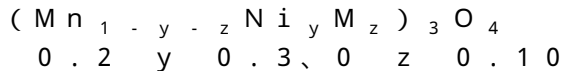
【0057】

また、本発明に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、平均一次粒子径が1.0～8.0 μmであることが好ましい。また、タップ密度が1.8 g/ml以上が好ましく、X線回折による最強ピークの半価幅が0.15～0.25の範囲が好ましい。

【0058】

また、本発明に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物の組成は、化学式(2)で表される。

化学式(2)



M: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Bi から選ばれる1種又は2種以上

【0059】

また、本発明に用いる前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物は、ナトリウム含有量が100～2000 ppmが好ましく、硫黄含有量が10～1000 ppmが好ましく、不純物の総和が4000 ppm以下であることが好ましい。

【0060】

本発明におけるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末の製造方法は、上記特性を満たすマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末が作製できれば、各種原料を混合して焼成する固相反応又は水溶液中で各種原料を共沈させた後、焼成する湿式反応など、いずれの製造法を用いてもよく特に限定されるものではないが、例えば、以下の製造方法によって得ることができる。

【0061】

即ち、本発明におけるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は、マンガン塩水溶液に、該マンガンの当量に対して過剰量のアルカリ水溶液を用いて中和してマンガン水酸化物を含有する水懸濁液とし、次いで、60～100の温度範囲で酸化反応を行って四酸化三マンガ核粒子を得る一次反応を行い、該一次反応後の反応溶液に対して、所定量のマンガン原料とニッケル原料と、必要によりM元素原料を溶解した水溶液を用いて酸化反応を行う二次反応によって、四酸化三マンガ粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物を得る湿式反応工程と、該湿式反応工程後のマンガンニッケル複合化合物を洗浄、乾燥し、次いで、酸化性雰囲気下で900～1100の温度範囲で焼成して得ることができる。

【0062】

本発明に用いるリチウム化合物としては特に限定されることなく各種のリチウム塩を用いることができるが、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられるが、特に炭酸リチウムが好ましい。

【0063】

用いるリチウム化合物は平均粒子径が50 μm以下であることが好ましい。より好ましくは30 μm以下である。リチウム化合物の平均粒子径が50 μmを超える場合には、前駆体粒子粉末との混合が不均一となり、結晶性の良い複合酸化物粒子を得るのが困難となる。

【0064】

また、本発明における正極活物質粒子粉末合成時において当該前駆体粒子粉末とリチウム化合物と共にMg, Al, Si, Ca, Ti, Co, Zn, Sb, Ba, W, Biの硝酸塩、酸化物、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩等を混合して、該正極活物質粒子粉末に添加元素を導入させてもよい。

10

20

30

40

50

【0065】

マンガンニッケル複合酸化物粒子粉末及びリチウム化合物の混合処理は、均一に混合することができれば乾式、湿式のどちらでもよい。

【0066】

本発明における焼成工程において、酸化性雰囲気中で焼成(1)として680 ~ 1050の焼成を行うことが好ましい。焼成(1)によりマンガンニッケル複合化合物とLi化合物が反応して酸素欠損状態のニッケル含有マンガン酸リチウムが得られる。680未満の場合には前駆体とLiとの反応性が悪く、十分に複合化されない。1050を超える場合には焼結が進みすぎてしまうことや、Niが格子から出てNi酸化物として析出してしまう。好ましい本焼成温度は700 ~ 1000であり、更により好ましくは730 ~ 950である。また、焼成時間は2 ~ 50時間が好ましい。

10

【0067】

焼成(1)に続き同酸化性雰囲気中で500 ~ 700で焼成(2)となる熱処理を行う。焼成(2)により酸素欠損を補い、結晶構造が安定したニッケル含有正極活物質粒子粉末を得ることができる。

【0068】

次に、本発明に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極について述べる。

【0069】

本発明に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

20

【0070】

本発明に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0071】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0072】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

30

【0073】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0074】

本発明に係る正極活物質粒子粉末を含有する正極を用いて製造した非水電解質二次電池は、後述する評価法で3.0V以上の容量が130mAh/g以上であり、より好ましくは135mAh/g以上であって、4.5V以上の容量が120mAh/g以上であり、より好ましくは125mAh/g以上であって、且つ、サイクル維持率は55%以上であり、好ましくは60%以上である。また、10C/0.1Cの比をとったレート維持率は80%以上である。

40

【0075】

本発明により、8aサイトでのNi置換量が少ないこと(Niが16dサイトに優先的に拡散していること)で、充放電におけるNiの価数変化による結晶格子の膨張収縮に影響されにくく、Liのイオン拡散パスとなる8aサイトから16cサイトを経て電解液中に拡散する際のバルクの抵抗が小さくなると考えられる。その結果、高い放電容量を維持しつつ、レート維持率やサイクル維持率に優れた結果となったと考えられる。

【0076】

50

また、本発明に係る正極活物質粒子粉末を用いた電池で、対極をLi金属としたときに25でのサイクル試験を行って、その30サイクル後における放電時に(3.5V - 3.0V)の電池容量が2mAh/g以下である。2mAh/gより大きいと該正極活物質の結晶が不安定となり電池の劣化が早くなってしまう。好ましくは、1.5mAh/g以下である。

【0077】

一般的に、少なくともNiとMnを含むスピネル構造の正極活物質粒子粉末は、電池としたときの放電カーブでMnの3価/4価の価数変化による4V付近のプラトーが見られることが多い。これは、格子中のNi欠損や酸素欠損が生じているためで、詳しくは該正極活物質の結晶内の価数バランスをとるためにMnの一部が4価から3価に価数が変わるため発生すると考えられる。放電容量において4V付近のプラトーが小さいことは、正極活物質の種々の電池特性の安定性に関して重要であると考えられる。

10

【0078】

本発明では、正極活物質粒子粉末の構造安定性の判断指標として、30サイクルのサイクル試験における最後の充放電の放電カーブで3.3V付近のプラトーに着目した。正極活物質粒子粉末を使用して30サイクルの充放電を実施すると、サイクル特性に劣る正極活物質粒子粉末は、4.0V付近のプラトーのみならず3.3V付近のプラトーも顕著に大きくなることを見出した。

【0079】

<作用>

本発明において、X線回折における(311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合が35~43%の範囲に入ること、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

20

【0080】

リートベルト解析におけるシミュレーションの結果、(311)面のピーク強度と(111)面のピーク強度との割合が小さいと、正極活物質粒子内のNiが、一般的にLiが存在する8aサイトへの置換量が少なくなることが分かった。この結果より、本発明ではNiは主にMnが存在する16dサイトに多く存在することが分かった。そのため、8aサイトにはほとんどが充放電に寄与するLiのみが存在しており、放電容量を大きくすることが出来、結晶の安定化のために良好なレート特性を得られると推察した。

30

【0081】

また、16dサイトにNiが存在することで、充放電にともなうNiの2価と4価の価数変化によるNiの膨張収縮は、主に4価のMnとの結びつきで緩和することが出来ると考えられる。結果的に充放電における格子全体の膨張収縮は小さくなるので、Liの挿入・脱離におけるイオン拡散抵抗が小さくなり、サイクル特性が良好な結果となると考えられる。

【0082】

また、本発明において、示差走査熱量測定にて-40から70まで昇温したときに吸熱量が0.3~0.8J/mgの範囲に入ること、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

40

【0083】

非特許文献2によると、該正極活物質と同様のスピネル構造を有すマンガン酸リチウムでは立方晶から正方晶に相転移するといわれているが、本発明のようなニッケルがMnサイトに多量に置換されている該正極活物質では上記のような相転移による熱の発生/吸収があるということについては分かっていないが、少なくとも本研究においては差異のある結果を見出すことができた。

【0084】

非特許文献2における相転移とは、ヤンテラーイオンであるMnの3価の熱運動を低減することで達成できるとある。しかしながら、該正極活物質では、基本的にはMnは4価で存在しており、Mnの3価は酸素欠損が大きいときに発生し、電池特性における放電力

50

ープでは4V領域の容量が大きくなる(Mnの3価/4価の反応)ことが考えられる。しかしながら、本発明による評価では酸素欠損によるMnの3価の挙動のみならず、結晶のバランスといったパラメータも含んだ結果が現れていると考えられる。そのために、本発明に係る範囲では、放電容量が高く、且つ、サイクル特性が良好な結果となったと考えている。

【実施例】

【0085】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0086】

平均一次粒子径は、エネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX [(株)日立ハイテクノロジーズ製] を用いて観察し、そのSEM像から平均値を読み取った。

10

【0087】

平均二次粒子径(D50)はレーザー式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA [日機装(株)製] を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径である。

【0088】

BET比表面積は試料を窒素ガス下で120、45分間乾燥脱気した後、MONOSORB [ユアサアイオニックス(株)製] を用いて測定した。

【0089】

組成や不純物量は、0.2gの試料を20%塩酸溶液25mlの溶液で加熱溶解させ、冷却後100mlメスフラスコに純水を入れ調整液を作製し、測定にはICAP [SPS-4000 セイコー電子工業(株)製] を用いて各元素を定量して決定した。

20

【0090】

正極活物質粒子粉末の充填密度は、40g秤量し、50mlのメスシリンダーに投入し、タップセンサー((株)セイシン企業製) で500回タッピングした時の体積を読み取り充填密度(TD500回)を計算した。

【0091】

試料のX線回折は、株式会社リガク製 RAD-IIAを用いて測定した。

【0092】

S含有量は、「HORIBA CARBON/SULFUR ANALYZER EM IA-320V (HORIBA Scientific)」を用いて測定した。

30

【0093】

低温領域における吸熱量の測定には、示差走査熱量測定(DSC)「セイコーインストゥルメンツ EXSTAR6000 (DSC6200)」を用いて測定した。まず、試料をアルミパンに20mg詰めかきして、リファレンスにアルミナ粉末を使用し該アルミパンを試料台にセットした。その後、ドライアイスにて試料台のあるチャンバー内を-40まで冷却し、その後ドライアイスを取り除いて5/minの昇温速度で70まで昇温させ、そのときの吸熱量を測定した。

【0094】

本発明に係る正極活物質粒子粉末については、CR2032型コインセルを用いて電池評価を行った。

40

【0095】

電池評価に係るコインセルについては、正極活物質粒子粉末として複合酸化物を85重量%、導電材としてアセチレンブラックを5重量%、グラファイトを5重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン5重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し120にて乾燥した。このシートを14mmに打ち抜いた後、1.5t/cm²で圧着したものを正極に用いた。負極は16mmに打ち抜いた厚さが500μmの金属リチウムとし、電解液は1mol/LのLiPF₆を溶解したECとDMCを体積比で1:2で混合した溶液を用いてCR2032型コインセルを作製した。

【0096】

50

また、サイクル維持率評価には、負極活物質に人造黒鉛を使用し、該人造黒鉛を94重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン6重量%とを混合した後、Cu金属箔に塗布し120℃にて乾燥し、16mmに打ち抜いて負極として使用した以外は、コインセルは対極がLi金属箔のときと同様の方法で作製した。

【0097】

充放電特性は、恒温槽で25℃とした環境下で充電は5.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った(CC操作)後、放電を3.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った(CC操作)。測定の信頼性を高めるために、1サイクル目はエージングとして、本操作の2回目(2サイクル目)の充電容量(2nd-CH)、放電容量(2nd-DCH)を測定した。

【0098】

レート維持率は、恒温槽で25℃とした環境下で充電は5.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った(CC操作)後、放電を3.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った(CC操作)。測定の信頼性を高めるために、1サイクル目はエージングとして、本操作の2回目(2サイクル目)の充電容量(2nd-CH)、放電容量(2nd-DCH)を測定した。このとき2回目の放電容量をaとする。次に、充電は5.0Vまで0.1Cの電流密度にて行った(CC操作)後、放電を3.0Vまで10Cの電流密度にて行った(CC操作)。このときの放電容量をbとすると、レート維持率を $(b/a \times 100(\%))$ とした。

【0099】

CR2032型コインセルを用いて、対極に人造黒鉛を使用したサイクル特性の評価を行った。サイクル特性試験では、25℃の環境で、1Cの電流密度で3.0Vから4.8V(CC操作)とした充放電を200サイクル行った。このとき、1サイクル目の放電容量c、200サイクル目の放電容量dとしたとき、サイクル維持率を $(d/c \times 100(\%))$ とした。

【0100】

実施例1

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が2.5mol/Lとなるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が0.6mol/Lとなるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を600Lとし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、90℃で酸化反応を行った(一次反応)。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて0.3mol/Lの硫酸マンガン溶液117.3Lと1.5mol/Lの硫酸ニッケル溶液39.4Lを加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物及びニッケル化合物(水酸化マンガン及び水酸化ニッケルなど)を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、60℃で酸化反応を行った(二次反応)。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を950℃で20hr大気中にて焼成することで前駆体となるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

【0101】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.75}Ni_{0.25})_3O_4$ であった。平均一次粒子径は2.6μmで、タップ密度(500回)は2.12g/mlで、X線回折における最強ピークの半価幅は0.20度であり、また、Na含有量は252ppm、S含有量は88ppmで不純物の総量は1589ppmであった。

【0102】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムとLi: $(Mn+Ni)=0.50:1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下750℃で15hr焼成し、続けて600℃で10hr焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

10

20

30

40

50

【0103】

得られた正極活物質粒子粉末はX線回折(リガク製 RAD-III A)により立方晶であるスピネル構造を有することを確認した。(311)面と(111)面とのピーク強度の割合は38%であった。また、BET比表面積は $0.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 、D50は $14.8 \mu\text{m}$ 、タップ密度は 1.98 g/ml であった。また、S含有量は 21 ppm で、Na含有量は 98 ppm で、不純物の総量は 529 ppm であった。

【0104】

また、該正極活物質粒子粉末を用いて作製したコイン型電池は、 3.0 V までの放電容量が 142 mAh/g であり、 4.5 V までの放電容量は 134 mAh/g であり、レート維持率は87%で、サイクル維持率は65%であった。

【0105】

実施例2

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.5 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った(一次反応)。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L と 1.5 mol/L の硫酸チタン溶液 20.0 L と 1.5 mol/L の硫酸マグネシウム溶液を 10.0 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン化合物、ニッケル化合物、マグネシウム化合物及びチタン化合物(水酸化マンガン、水酸化ニッケル、水酸化マグネシウム及び水酸化チタンなど)を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、 60°C で酸化反応を行った(二次反応)。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を 950°C で 20 hr 大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

【0106】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末はX線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.015}\text{Ti}_{0.015})_3\text{O}_4$ であった。

【0107】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は前駆体として、炭酸リチウムと $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Ni}+\text{Mg}+\text{Ti})=0.50:1.00$ となるように秤量し、ボールミルで1時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 750°C で 15 hr 焼成し、続けて 600°C で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

【0108】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表1~3に示す。

【0109】

実施例3

窒素通気のもと反応後の過剰アルカリ濃度が 2.0 mol/L となるように水酸化ナトリウム水溶液を調整し、マンガン濃度が 0.6 mol/L となるように硫酸マンガン水溶液を調整し、両水酸化物を反応槽に投入して全量を 600 L とし、中和させることで水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液を得た。得られた水酸化マンガン粒子を含む水懸濁液に対して、窒素通気から空気通気に切り替え、 90°C で酸化反応を行った(一次反応)。一次反応終了後、窒素通気に切替え同反応槽にて 0.3 mol/L の硫酸マンガン溶液 117.3 L と 1.5 mol/L の硫酸ニッケル溶液 39.4 L と 1.5 mol/L の硫酸チタン溶液 30.2 L を加えることで、一次反応にて生成されたマンガン酸化物とマンガン

10

20

30

40

50

化合物、ニッケル化合物及びチタン化合物（水酸化マンガン、水酸化ニッケル及び水酸化チタン）を含有する水懸濁液を得た。得られた溶液に対して、窒素通気から空気通気に切替え、60 で酸化反応を行った（二次反応）。二次反応終了後、水洗、乾燥することで、スピネル構造の Mn_3O_4 粒子を母材としたマンガンニッケル複合化合物前駆体を得た。該前駆体を 950 で 20 hr 大気中にて焼成することで前駆体であるマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を得た。

【0110】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末は X 線回折より立方晶スピネル構造であることが確認できた。その組成は、 $(Mn_{0.70}Ni_{0.25}Ti_{0.05})_3O_4$ であった。

10

【0111】

得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末を前駆体として、炭酸リチウムと $Li : (Mn + Ni + Ti) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで 1 時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 850 で 15 hr 焼成し、続けて 600 で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

【0112】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に示す。

【0113】

20

実施例 4

実施例 1 で得られたマンガンニッケル複合酸化物粒子粉末と炭酸リチウムを $Li : (Mn + Ni) = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、ボールミルで 1 時間乾式混合することで均一な混合物を得た。その後、電気炉を用いて、酸素流通下 900 で 15 hr 焼成し、続けて 600 で 10 hr 焼成することで、正極活物質粒子粉末を得た。

【0114】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に示す。

【0115】

実施例 5

30

実施例 1 に基づいて製造条件を変化させて、正極活物質粒子粉末を得た。

【0116】

得られた正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に示す。

【0117】

比較例 1

密閉型反応槽に水を 1.4 L 入れ、窒素ガスを流通させながら 50 に保持した。さらに、 $pH = 8.2 (\pm 0.2)$ となるよう、強攪拌しながら連続的に 1.5 mol/L の Ni 、 Mn の混合硫酸塩水溶液と 0.8 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液と 2 mol/L アンモニア水溶液を加えた。反応中は濃縮装置により濾液のみを系外に排出して固形分は反応槽に滞留させながら、40 時間反応後、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを濾過した後、純水で水洗を行った。その後 105 で一晩乾燥させ、前駆体粒子粉末を得た。X 線回折測定の結果、得られた前駆体粒子粉末は、炭酸塩を主成分としていた。

40

【0118】

得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : (Mn + Ni) = 0.48 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 1000 で 8 hr 焼成し、続けて 600 で 6 hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

【0119】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に

50

示す。

【 0 1 2 0 】

比較例 2

比較例 1 で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : Mn = 0.50 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^\circ C$ で 8 hr 焼成し、続けて $600^\circ C$ で 6 hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

【 0 1 2 1 】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 2 2 】

比較例 3

比較例 1 で得られた前駆体粒子粉末と水酸化リチウムを秤量し、 $Li : Mn = 0.51 : 1.00$ となるように秤量し、十分に混合した。混合物を電気炉にて、大気中 $1000^\circ C$ で 8 hr 焼成し、続けて $600^\circ C$ で 6 hr 焼成し正極活物質粒子粉末を得た。

【 0 1 2 3 】

正極活物質粒子粉末の製造条件及び得られた正極活物質粒子粉末の諸特性を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

| | 製造条件 | | | |
|------|--|-------|---------------------------|------------------------|
| | ニッケル含有正極活物質組成式 | M種 | Li/(Ni+Mn+M) (mol/mol) | 焼成温度 ($^\circ C$) |
| 実施例1 | $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ | - | 0.50 | 750 |
| 実施例2 | $LiNi_{0.5}Mn_{1.44}Mg_{0.03}Ti_{0.03}O_4$ | Mg/Ti | 0.50 | 750 |
| 実施例3 | $LiNi_{0.5}Mn_{1.4}Ti_{0.1}O_4$ | Ti | 0.50 | 850 |
| 実施例4 | $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ | - | 0.50 | 900 |
| 実施例5 | $Li_{1.05}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ | - | 0.53 | 750 |
| 比較例1 | $Li_{0.96}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ | - | 0.48 | 1000 |
| 比較例2 | $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ | - | 0.50 | 1000 |
| 比較例3 | $Li_{1.02}Ni_{0.5}Mn_{1.48}O_4$ | - | 0.51 | 1000 |

【 0 1 2 5 】

10

20

30

【表 2】

| | リチウム含有複合酸化物粒子粉末の諸特性 | | | | | | | |
|-------|----------------------|------------------------------------|-------------|----------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| | I(311)/I(111) (%) | BET 比表面積 (m ² /g) | D50 (μm) | TD 500回 (g/ml) | Na 含有量 (ppm) | S 含有量 (ppm) | 不純物 含有量 総和 (ppm) | DSC測定に よる吸熱量 (J/mg) |
| 実施例 1 | 38 | 0.41 | 14.8 | 1.98 | 98 | 21 | 529 | 0.54 |
| 実施例 2 | 40 | 0.51 | 9.5 | 2.02 | 256 | 109 | 651 | 0.55 |
| 実施例 3 | 41 | 0.49 | 10.1 | 2.07 | 1412 | 431 | 2113 | 0.34 |
| 実施例 4 | 38 | 0.31 | 13.1 | 2.08 | 53 | 37 | 415 | 0.46 |
| 実施例 5 | 36 | 0.48 | 10.0 | 2.24 | 175 | 49 | 650 | 0.55 |
| 比較例 1 | 46 | 0.49 | 15.1 | 1.91 | 7321 | 615 | 8336 | 0.16 |
| 比較例 2 | 47 | 0.54 | 15.8 | 1.92 | 7256 | 642 | 8298 | 0.20 |
| 比較例 3 | 50 | 0.55 | 15.5 | 1.95 | 7210 | 639 | 8249 | 0.15 |

【 0 1 2 6 】

【表 3】

| | 電池特性 | | | | | | |
|-------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|---|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | 3V以上の 放電容量 (mAh/g) | 4.5V以上の 放電容量 (mAh/g) | 10C/0.1C レート維持率 (%) | サイクル維持率 (full-cell: 200サイクル) (%) | 対極金属Li 30サイクル後 | | |
| | | | | | 3V以上の 放電容量 (mAh/g) | 3.5V以上の 放電容量 (mAh/g) | (3.5V-3V)の 容量 (mAh/g) |
| 実施例 1 | 142 | 134 | 87 | 65 | 140 | 139 | 1.1 |
| 実施例 2 | 136 | 127 | 85 | 66 | 136 | 135 | 1.4 |
| 実施例 3 | 138 | 131 | 85 | 62 | 136 | 136 | 0.8 |
| 実施例 4 | 135 | 127 | 88 | 63 | 133 | 132 | 0.9 |
| 実施例 5 | 141 | 136 | 79 | 60 | 140 | 139 | 1.0 |
| 比較例 1 | 139 | 122 | 74 | 45 | 133 | 126 | 6.7 |
| 比較例 2 | 136 | 122 | 75 | 46 | 132 | 127 | 5.1 |
| 比較例 3 | 136 | 120 | 75 | 46 | 132 | 125 | 6.6 |

【 0 1 2 7 】

以上の結果から本発明に係る正極活物質粒子粉末は充放電容量が大きく優れた非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 8 】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、放電容量が大きくサイクル特性に優れているので、非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末として好適である。

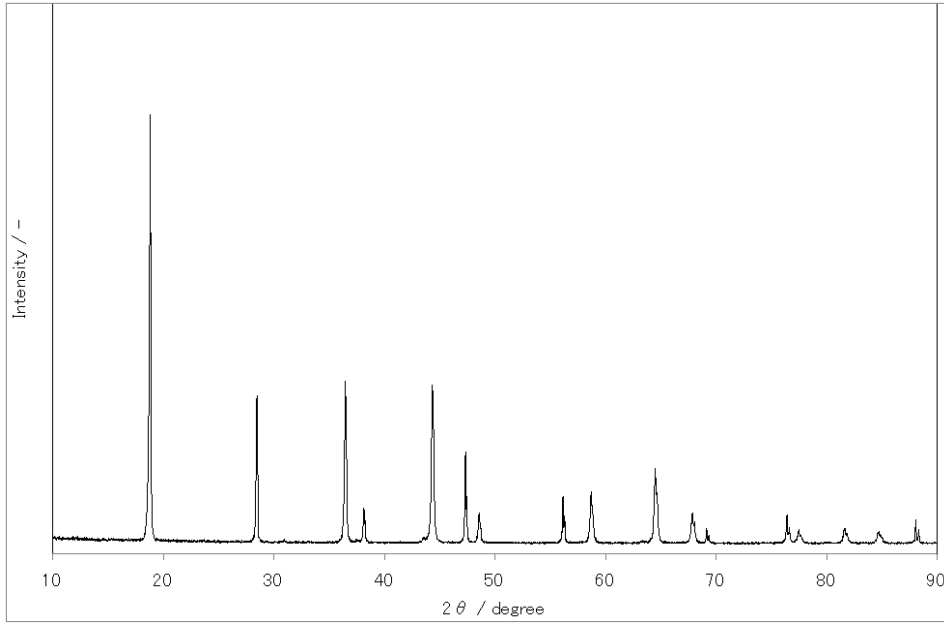
10

20

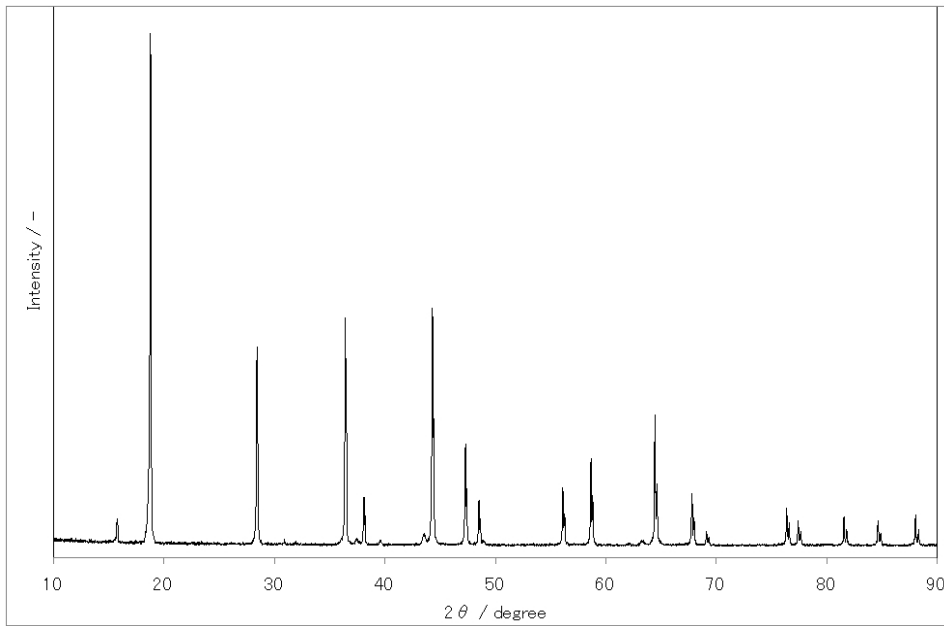
30

40

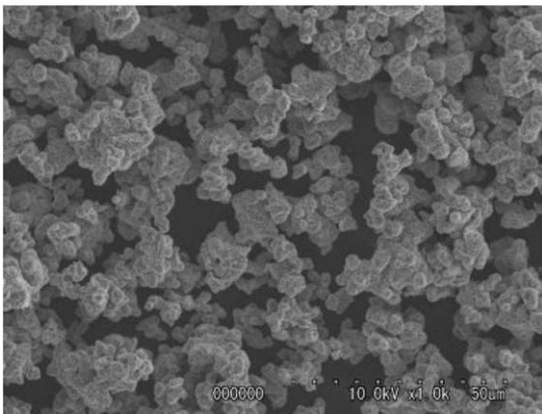
【 1】



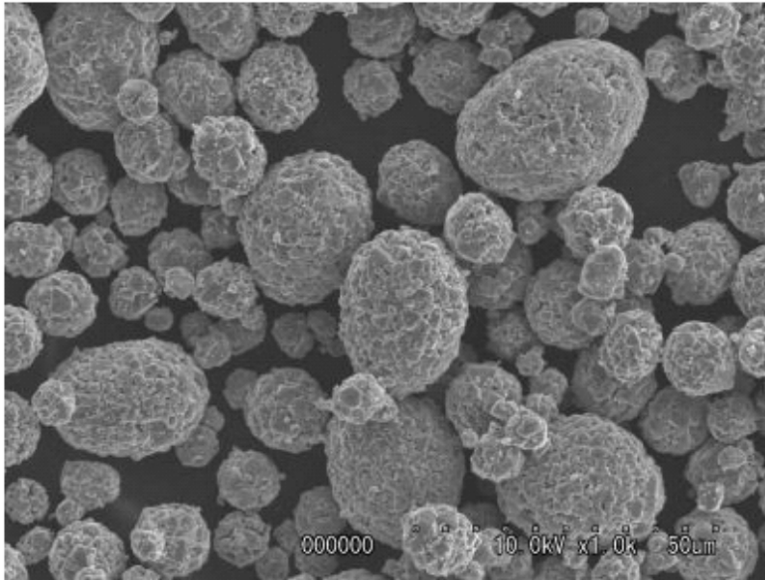
【 2】



【 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 梶山 亮尚
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 升國 広明
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 正木 竜太
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 貞村 英昭
山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2002-151070(JP,A)
特開2009-176732(JP,A)
特開2010-137996(JP,A)
特開2010-095439(JP,A)
特開平10-321227(JP,A)
特開2000-306577(JP,A)
特開2005-289720(JP,A)
特開2001-143704(JP,A)
特開2004-292264(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62