

(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2004-227802

(P2004-227802A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl. ⁷	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 45/00	CO 1 G 45/00	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 H O 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	C
		Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-11031 (P2003-11031)	(71) 出願人	000003322
(22) 出願日	平成15年1月20日 (2003.1.20)		大日本塗料株式会社
			大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12号
		(74) 代理人	100101236
			弁理士 栗原 浩之
		(72) 発明者	寺内 真澄
			奈良県生駒郡斑鳩町龍田西4-2-37
		(72) 発明者	塩谷 俊彦
			栃木県那須郡西那須野町一區町281-525
		(72) 発明者	高橋 輝行
			兵庫県芦屋市翠ヶ丘町20-16-223
		(72) 発明者	梅津 豊
			京都府長岡京市今里2-18-14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造方法及び非水リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 初期容量及び容量保持率が改良された非水リチウム二次電池を構成できる均一で粒子径の揃ったリチウムマンガン複酸化物粒子、その製造方法及び非水リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 中和度0～80%のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩から選ばれる分散剤の存在下、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合してスラリーを調製し、そのスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径0.1～100μmの粒子を形成し、その粒子を80～150℃で30分～2時間加熱し、温度を350～600℃に上昇させて1～15時間焼成し、更に温度を600～1000℃に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成することにより得られ、平均二次粒子径0.1～100μm、タップ密度1.6g/cm³以上、比表面積0.1～2m²/gであるリチウムマンガン複酸化物粒子、その製造方法及び非水リチウム二次電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中和度が 0～80% のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が 0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を 80～150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分～2 時間加熱し、温度を 350～600 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて 1～15 時間焼成し、更に温度を 600～1000 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で 1～70 時間焼成することにより得られ、平均二次粒子径が 0.1～100 μm であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が 0.1～2 m^2/g であるリチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン複酸化物粒子。 10

【請求項 2】

中和度が 0～80% のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga 及び P の各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が 0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を 80～150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分～2 時間加熱し、温度を 350～600 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて 1～15 時間焼成し、更に温度を 600～1000 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で 1～70 時間焼成することにより得られ、平均二次粒子径が 0.1～100 μm であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が 0.1～2 m^2/g である変性リチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる変性リチウムマンガン複酸化物粒子。 20

【請求項 3】

中和度が 0～80% のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が 0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を 80～150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分～2 時間加熱し、温度を 350～600 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて 1～15 時間焼成し、更に温度を 600～1000 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で 1～70 時間焼成して、平均二次粒子径が 0.1～100 μm であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が 0.1～2 m^2/g であるリチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法。 30

【請求項 4】

中和度が 0～80% のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga 及び P の各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が 0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を 80～150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分～2 時間加熱し、温度を 350～600 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて 1～15 時間焼成し、更に温度を 600～1000 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で 1～70 時間焼成して、平均二次粒子径が 0.1～100 μm であり、タップ密度が 1.6 g/cm^3 以上であり、且つ比表面積が 0.1～2 m^2/g である変性リチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする非水リチウム二次電池用の変性リチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法。 40

【請求項 5】

正極材料として請求項 1 記載のリチウムマンガン複酸化物粒子又は請求項 2 記載の変性リチウムマンガン複酸化物粒子を用い、負極材料として金属リチウム、リチウム合金、又は 50

リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成されていることを特徴とする非水リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造法及び二次電池に関し、より詳しくは、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、室温及び高温における充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができる均一で粒子径の揃ったリチウムマンガン系複酸化物粒子、その製造法及びそのようなりチウムマンガン系複酸化物粒子を正極材料として用いている非水リチウム二次電池に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

非水リチウム二次電池の正極材料としては、これまでにチタンやモリブデンの硫化物や酸化物、並びにバナジウムやリンの酸化物等が提案されているが、これらは電池としての保存性が悪く、しかも高価であるため、未だ実用化されるまでには至っていない。

【0003】

一方、非水一次電池の正極活物質としては二酸化マンガンが既に実用化されており、非水一次電池においては二酸化マンガンが正極活物質として代表的に用いられている。二酸化マンガンは、資源的にも豊富で安価であり、更に化学的に安定であるため電池としての保存性に優れている。しかしながら、二酸化マンガンは二次電池の可逆性に難があるため、非水系二次電池の正極活物質としては不适当であり、それで改質された種々のマンガン酸化物が提案されている。例えば、二酸化マンガンとリチウム化合物との混合物を熱処理して得られ、結晶構造中にリチウムを含有しているマンガン酸化物が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。）。 20

【0004】

これらのリチウム含有マンガン酸化物は製造する際の熱処理温度の相違に起因して生成するリチウム含有マンガン酸化物の組成、結晶構造が異なり、例えば、熱処理温度が250～300℃である場合には、X線回折図において、 $2\theta = 22^\circ$ 、 31.7° 、 37° 、 42° 及び 55° 付近にピークを有する結晶構造のマンガン酸化物となり、300～430℃である場合には、 Li_2MnO_3 を含有したマンガン酸化物となり、そして600～900℃である場合には、スピネル型構造を有するマンガン酸化物となる。更に、900℃以上の高温で焼成すると高結晶性とはなるが、 LiMnO_2 が生成し、充放電サイクル特性を低下させることが分かっている。 30

【0005】

また、これらの改質法においては二酸化マンガンとリチウム化合物とを固相同志で反応させているため、二酸化マンガン粒子の内部までは改質が及ばず、従って高電流密度での充放電サイクルでは劣化が早いという欠点があった。そこで、リチウム化合物を溶解した水溶液中に二酸化マンガンを浸漬し、蒸発乾固した後熱処理して、二酸化マンガン粒子の細孔内部にまで改質反応を進める方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。 40

【0006】

また、電池の作製に用いる正極活物質の粒子径が電池の初期容量及び容量保持率などに大きく影響を及ぼすことも知られている（例えば、特許文献5参照。）。しかしながら、これまでに提案されているリチウム含有二酸化マンガンはその電気化学活性が二次電池用途に対しては不十分であり、それでそのようなりチウム含有二酸化マンガン正極を用いて構成した非水リチウム二次電池では、初期容量及び容量保持率が不十分であり、充放電サイクル特性が不十分であった。

【0007】

二酸化マンガン又はマンガン塩とリチウム化合物との混合物を熱処理して得たりチウムと 50

マンガンとの複酸化物をリチウム二次電池の正極材料として用いることが提案されている（例えば、特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8 参照。）。しかしながら、何れの技術で得られたリチウムマンガン複酸化物も、高い初期容量及び長期の容量保持率を有する二次電池を提供することはできない。

【0008】

更に、水酸化リチウムと、二酸化マンガン及び炭酸マンガンから選ばれるマンガン化合物とを、水と、水酸基含有水溶性溶剤及び／又は分散剤とからなる混合溶媒で湿式混合し、得られたスラリーを乾燥した後、解砕し、350～500℃で一次焼成し、45℃以下に冷却し、再度解砕した後、600～800℃で二次焼成して得られたリチウムマンガン複酸化物をリチウム二次電池の正極として用いることが提案されている（例えば、特許文献 9 参照。）。しかしながら、そのようにして得たリチウムマンガン複酸化物を正極として用いたリチウム二次電池の長期の容量保持率は必ずしも十分なものではない。

【0009】

【特許文献 1】

特開昭 63-114064 号公報

【特許文献 2】

特開昭 63-187569 号公報

【特許文献 3】

特開平 1-235158 号公報

【特許文献 4】

特開平 2-183963 号公報

【特許文献 5】

特開 2000-58041 号公報

【特許文献 6】

特開平 6-203834 号公報

【特許文献 7】

特開平 7-245106 号公報

【特許文献 8】

特開平 7-307155 号公報

【特許文献 9】

特開平 10-289709 号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、室温及び高温における充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができる均一で粒子径の揃ったリチウムマンガン複酸化物又は変性リチウムマンガン複酸化物（本明細書においては、この両者を包含してリチウムマンガン系複酸化物と記載する）の粒子、その製造法及びそのようなりチウムマンガン系複酸化物粒子を正極材料として用いており、優れた初期容量及び容量保持率を有し、特に高温での充放電サイクル特性に優れている非水リチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合する際に、中和度が 0～80% のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤を用いて低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が 0.1～100 μm の粒子を形成し、その粒子を特定の温度条件下で焼成することにより上記の目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0012】

10

20

30

40

50

即ち、本発明のリチウムマンガン複酸化物粒子は、中和度が0～80%のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μ mの粒子を形成し、その粒子を80～150℃で30分～2時間加熱し、温度を350～600℃に上昇させて1～15時間焼成し、更に温度を600～1000℃に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成することにより得られ、平均二次粒子径が0.1～100 μ mであり、タップ密度が1.6g/cm³以上であり、且つ比表面積が0.1～2m²/gであるリチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン複酸化物粒子である。

10

【0013】

本発明の変性リチウムマンガン複酸化物粒子は、中和度が0～80%のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μ mの粒子を形成し、その粒子を80～150℃で30分～2時間加熱し、温度を350～600℃に上昇させて1～15時間焼成し、更に温度を600～1000℃に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成することにより得られ、平均二次粒子径が0.1～100 μ mであり、タップ密度が1.6g/cm³以上であり、且つ比表面積が0.1～2m²/gである変性リチウムマンガン複酸化物粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる変性リチウムマンガン複酸化物粒子である。

20

【0014】

本発明の非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法は、中和度が0～80%のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、リチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μ mの粒子を形成し、その粒子を80～150℃で30分～2時間加熱し、温度を350～600℃に上昇させて1～15時間焼成し、更に温度を600～1000℃に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成して、平均二次粒子径が0.1～100 μ mであり、タップ密度が1.6g/cm³以上であり、且つ比表面積が0.1～2m²/gであるリチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする。

30

【0015】

本発明の非水リチウム二次電池用の変性リチウムマンガン複酸化物粒子の製造方法は、中和度が0～80%のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤の存在下で、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合して低粘度の均一なスラリーを調製し、得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて平均二次粒子径が0.1～100 μ mの粒子を形成し、その粒子を80～150℃で30分～2時間加熱し、温度を350～600℃に上昇させて1～15時間焼成し、更に温度を600～1000℃に上昇させて酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成して、平均二次粒子径が0.1～100 μ mであり、タップ密度が1.6g/cm³以上であり、且つ比表面積が0.1～2m²/gである変性リチウムマンガン複酸化物粒子を得ることを特徴とする。

40

【0016】

本発明の非水リチウム二次電池は、正極材料として上記のリチウムマンガン複酸化物粒子又は変性リチウムマンガン複酸化物粒子を用い、負極材料として金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成され

50

ていることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明で出発原料として用いることのできるリチウム化合物として LiOH 、 LiF 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】

本発明で出発原料として用いることのできるマンガン化合物として、二酸化マンガン、炭酸マンガン等を挙げることができ、これらの二酸化マンガン、炭酸マンガンとして種々のものを使用することができる。例えば、二酸化マンガンとして、マンガン鉱石を 400°C 以上の温度で焼成して得られる Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 等の低級マンガン酸化物を硫酸や硝酸、又はこれらの混合物等の鉱酸により不均化反応させることによって得られる化学合成二酸化マンガンを使用することができる。また、電解によって得られる電解二酸化マンガンを使用することもできる。

【0019】

本発明で出発原料として用いることのできる B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の水溶性化合物として、 B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の各々の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物等のうちで水溶性のものを挙げることができる。例えば、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等を用いることができる。

【0020】

本発明においてはリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式で粉碎混合してスラリーを形成するか、又は B 、 Mg 、 Al 、 V 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Ga 及び P の各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを湿式粉碎混合してスラリーを形成するが、この際に分散剤を存在させて低粘度の均一なスラリーを形成させる必要がある。リチウム化合物を含有するスラリーの pH が高いので、分散剤として完全中和のポリカルボン酸塩を用いるとポリカルボン酸塩の分解が起こり、それで低粘度の均一なスラリーを調製するためには一定量以上の比較的多量の分散剤の添加が必要となる。しかしながら、中和度が 80% 以下、好ましくは 70% 以下のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤を添加すると、高い pH でもポリカルボン酸、ポリカルボン酸塩の分解が低下するので、比較的小量の添加で低粘度の均一なスラリーを調製することができる。

【0021】

本発明で用いることができる中和度が $0\sim 80\%$ のポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選ばれる分散剤として、置換されていない遊離ポリカルボン酸、中和度が 80% 以下でアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等で中和されたポリカルボン酸塩を挙げることができ、それらは1種単独で使用することも、2種以上を併用することも可能である。

【0022】

上記の分散剤の存在下での湿式粉碎混合においては、リチウム化合物がスラリーを構成する水に溶解した状態になり、この溶解したリチウム化合物がマンガン化合物中に高度に分散した状態になり、低粘度で均一なスラリーとなる。このような状態にすることにより、後述する工程を経て得られるリチウムマンガン系複酸化物粒子は組成的に非常に均一となり、従って、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる。

【0023】

湿式粉碎混合においては、例えば、水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) とマンガン化

合物とを、通常、Li:Mnのモル比が0.7:2~1.3:2、好ましくは、1:2~1.1:2となるように配合し、水と上記の分散剤とを加えてスラリー状とし、これをポットミル、アトライター等の湿式粉碎混合機を用いて湿式粉碎混合する。この湿式粉碎混合機は次工程での噴霧乾燥造粒装置による造粒が可能な二次粒子径まで粉碎できる機種であればいかなるものでもよい。

【0024】

水の添加量は、水酸化リチウムとマンガン化合物との合計量を基準にして、好ましくは10~40質量%、より好ましくは15~25質量%に相当する量とする。水の添加量が10質量%未満の場合には、得られる含水混合物において水酸化リチウムの溶解量が十分ではなく、かつ粘度が高くて分散が困難となる傾向がある。一方、水の添加量が40質量%を超える場合には、得られる含水混合物の乾燥に比較的長時間を要し（乾燥速度が遅くなり）、また乾燥中に生じる固液分離が大きくなり、従ってリチウムの均一分散が大きく阻害される傾向がある。

【0025】

上記の分散剤の添加量は、水100質量部あたり、好ましくは0.01~5質量部、より好ましくは0.05~2質量部に相当する量とする。分散剤の添加量が水100質量部あたり0.01質量部未満である場合には分散剤の添加効果が不十分であり、一方、分散剤の添加量が水100質量部あたり5質量部を超える場合には、過分散による再凝集を促進したり、焼成時の分散剤分解物が多くなり、反応を阻害するため、好ましくない。

【0026】

また、B、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga及びPの各々の水溶性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とマンガン化合物とを用いて本発明の製造方法を実施した場合には、 LiMn_2O_4 のマンガンイオンのサイトの一部がB、Mg、Al、V、Cr、Co、Ni、Zn、Ga又はPのイオンで置換された変性リチウムマンガン複酸化物粒子が得られる。このことは当業界において公知であり、上記の各々の水溶性化合物は公知の量で添加される。また、このような変性リチウムマンガン複酸化物粒子を非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には充放電サイクル特性が更に改善されることが多い。

【0027】

このようにして得られたスラリーから噴霧乾燥造粒装置を用いて造粒する。この噴霧乾燥造粒工程を採用することにより、最終製品であるリチウムマンガン系複酸化物粒子について二次粒子径のコントロールができ、リチウムマンガン系複酸化物粒子におけるマンガンの組成が非常に均一となり、従って、非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には放電容量の高い二次電池となる。これに対して、噴霧乾燥造粒工程を採用しない場合には、最終製品であるリチウムマンガン系複酸化物粒子について二次粒子径のコントロールができず、不揃いの二次粒子となり、リチウムマンガン系複酸化物粒子におけるマンガンの組成が部分的に不均一となり、非水リチウム二次電池の正極材料として用いた場合には放電容量の低下した二次電池となる。

【0028】

噴霧乾燥造粒工程においては、通常、平均二次粒子径が0.1~100 μm 、好ましくは1~30 μm の粒子を形成する。平均二次粒子径が100 μm を越える場合には、非水リチウム二次電池の正極材料として用いて電池を製造する際に作業性が悪くなる。逆に、平均二次粒子径が0.1 μm 未満の場合には、非常に微粒子であるので、非水リチウム二次電池の正極材料として用いて電池にした後で、Mnが電解液中へ溶出する懸念がある。更に、リチウムマンガン系複酸化物粒子の製造において作業者が微粉を吸入する危険性にさらされることになる。

【0029】

このようにして得られた粒状物を80~150 $^{\circ}\text{C}$ で30分~2時間加熱して乾燥させ、引き続き温度を350~600 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは400~550 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させてその温度で空気気流中または酸素気流中で1~15時間焼成する。水酸化リチウムの融点は445 $^{\circ}\text{C}$

であるので、特に450～500℃の温度で焼成することにより、リチウムイオンがマンガン化合物の細孔内部に浸透し、均一なマンガン酸リチウムを得ることができる。

【0030】

引き続いて、温度を650～1000℃、好ましくは750～950℃に上昇させてその温度で酸素気流中又は空気気流中で1～70時間焼成する。この焼成により、組成の均一化及び未反応物の反応促進を効率良く達成することができ、反応は完結するので、得られるリチウムマンガン系複酸化物粒子を正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができる。この焼成を650℃未満で実施すると、反応が不十分のため、リチウムマンガン系複酸化物の結晶性は不十分となるだけでなく、未反応物の残留や、副生成物が生じ、正極活物質として十分な特性を達成することができない。 10

【0031】

このようにして得られたリチウムマンガン系複酸化物粒子は、平均二次粒子径が0.1～100μmであり、タップ密度が1.6g/cm³以上であり、且つ比表面積が0.1～2m²/gである粒子であって、正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率の改良された非水リチウム二次電池を構成することができるリチウムマンガン系複酸化物粒子である。

【0032】

本発明の非水リチウム二次電池は、正極材料として上記のリチウムマンガン系複酸化物を用い、負極材料として従来より使用されている金属リチウム又はリチウム合金を用いるか、又はリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料若しくは金属酸化物を用いて構成される。無論、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂膜等のセパレーターを用いるが、その材質については特に限定されない。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜は薄膜でかつ大面積化でき、また膜強度や膜抵抗の面で適当である。 20

【0033】

本発明の非水リチウム二次電池で用いる非水電解液の溶媒は、通常用いられている物で良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることが出来る。高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等から少なくとも1種類を選択し、低粘度溶媒であるジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エステル類等から少なくとも1種類を選択し、その混合液を用いることが好ましい。 30

【0034】

支持塩としてはLiClO₄、LiI、LiPF₆、LiAlCl₄、LiBF₄、CF₃SO₃Li等の少なくとも1種類を用いる。電池を使用する環境、電池用途への最適化を考慮して電解液、支持塩は適宜選定・調整すればよいが、0.8～1.5MのLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄を支持塩として用い、EC+DEC、PC+DMC、PC+EMCのうちの少なくとも1種類を溶媒として用いることが望ましい。

【0035】

電池の構造としては角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など様々な形状を採用することが出来る。また、その他の構成部品としては集電帯、絶縁板等があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて適宜選定すればよい。 40

【0036】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されることはない。

実施例1

水酸化リチウム(LiOH・H₂O)と電解二酸化マンガンを、Li:Mnのモル比が1.1:2となるように配合し、その配合物の合計量の20質量%に相当する量の脱イオン水と分散剤として該脱イオン水の量の0.1質量%に相当する量の未中和ポリカルボ 50

ン酸とを添加してスラリーを形成した。このスラリーをポットミル中で湿式粉碎混合した。次いで、噴霧乾燥造粒装置によりその熱風入口温度200℃、出口温度100℃に設定して造粒を行った。得られた造粒粉を100メッシュの篩にかけ、粗粒子を除去して平均二次粒子径が10μmの造粒粉を得た。この造粒粉を100℃で1時間加熱して乾燥させ、引き続いて温度を500℃に上昇させてその温度で酸素気流中で12時間焼成した。引き続いて、温度を900℃に上昇させてその温度で酸素気流中で48時間焼成した。

【0037】

得られた焼成物について実施したX線回折及び化学分析の結果から、その組成は LiMn_2O_4 であるマンガン酸リチウムであることが確認できた。また、得られたマンガン酸リチウム粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度は第1表に示す通りであった。 10

【0038】

正極活物質としてこの焼成物82質量部を用い、更に、アセチレンブラック10質量部を用い、バインダーとしてポリ弗化ビニリデン8質量部を予めN-メチルー2-ピロリドン58質量部に溶解したものをを用い、これらを十分に混合してペーストを得た。

【0039】

このペーストをアルミニウム綱に塗布し、圧着し、乾燥させることによって正極板を作製した。対極には、正極と同じ大きさの金属リチウム板を使用し、正極電位測定には金属リチウム基準電極を用いた。

電解液として 1mol/dm^3 の濃度で LiPF_6 を溶解したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1の混合溶媒を用いることによって試験電池を作製した。 20

【0040】

上記のようにして作製した試験電池を電流密度 0.5mA/cm^2 の定電流で4.3Vまで充電した後、3.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返すことによって放電特性を評価した。その際、1充放電サイクル目の放電容量を初期容量(mAh/g)とし、初期容量に対する10充放電サイクル目及び50充放電サイクル目の放電容量の割合をそれぞれ10サイクル目保持率(%)及び50サイクル目保持率(%)とした。それらの結果は第1表に示す通りであった。

【0041】

実施例2

分散剤として脱イオン水の量の0.1質量%に相当する量の10%アンモニウム中和のポリカルボン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムマンガ複酸化物粒子を製造し、実施例1と同様にして試験電池を作製した。リチウムマンガ複酸化物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度、並びに実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。

【0042】

実施例3

分散剤として脱イオン水の量の0.1質量%に相当する量の50%アンモニウム中和のポリカルボン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムマンガ複酸化物粒子を製造し、実施例1と同様にして試験電池を作製した。リチウムマンガ複酸化物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度、並びに実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。 40

【0043】

実施例4

分散剤として脱イオン水の量の0.1質量%に相当する量の70%アンモニウム中和のポリカルボン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムマンガ複酸化物粒子を製造し、実施例1と同様にして試験電池を作製した。リチウムマンガ複酸化物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度、並びに実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。 50

【0044】

比較例 1

分散剤として脱イオン水の量の0.1質量%に相当する量の100%アンモニウム中和のポリカルボン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムマンガン複酸化物粒子を製造し、実施例1と同様にして試験電池を作製した。リチウムマンガン複酸化物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度、並びに実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。

【0045】

得られた焼成物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度は第1表に示す通りであった。その焼成物粒子を用いて実施例1と同様にして試験電池を作製し、実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。

10

【0046】

比較例 2

水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と電解二酸化マンガンとを、LiとMnとのモル比が1.1:2となるように配合し、その配合物の合計量の20質量%に相当する量の脱イオン水を加えてスラリーを調製した。このスラリーをポットミル中で湿式粉碎混合した。次いで、噴霧乾燥造粒装置によりその熱風入口温度200℃、出口温度100℃に設定して造粒を行った。得られた造粒粉を#100の篩にかけ、粗粒子を除去して平均二次粒子径が10 μm の造粒粉を得た。この造粒粉を酸素気流中で900℃で48時間焼成した。

20

【0047】

得られた焼成物粒子の平均二次粒子径、比表面積及びタップ密度は第1表に示す通りであった。その焼成物粒子を用いて実施例1と同様にして試験電池を作製し、実施例1と同様に測定した試験電池の放電容量及び保持率は第1表に示す通りであった。

【0048】

【表1】

第 1 表

	ポリカルボン酸 の中和度	平均二次粒 子径、 μm	タツプ密度 g/cm^3	比表面積 m^2/g	初期容量 mAh/g	10サイクル 目保持率、%	50サイクル 目保持率、%
実施例 1	0%	10	1.7	0.25	117	99	98
実施例 2	10%	10	1.7	0.30	116	99	97
実施例 3	50%	10	1.7	0.30	115	98	96
実施例 4	70%	10	1.7	0.30	114	98	95
比較例 1	100%	10	1.7	0.30	112	97	94
比較例 2	(無添加)	10	1.5	0.50	109	97	91

10

20

30

40

【0049】

第1表のデータからも明らかなように、本発明の製造方法である実施例1～3で得られた電池については、所定の充放電条件下で、高い初期容量及び容量保持率が得られた。一方、正極活物質を生成するに際し、完全中和した分散剤を使用した比較例1、分散剤を使用しなかった比較例2で得られた電池については、初期容量及び容量保持率が低く、サイクル特性が悪かった。

【0050】

50

【発明の効果】

本発明の製造方法によって得られる本発明のリチウムマンガン系複酸化物は、非水リチウム二次電池の正極材料として用いることにより初期容量及び容量保持率が改良され、室温及び高温における充放電サイクル特性に優れた非水リチウム二次電池を構成することができる均一で粒子径の揃ったリチウムマンガン複酸化物又は変性リチウムマンガン複酸化物である。また、そのようなリチウムマンガン系複酸化物を正極材料として用いている本発明の非水リチウム二次電池は優れた初期容量及び容量保持率を有し、特に高温での充放電サイクル特性に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD04 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL06 AM03 AM05 CJ02 CJ08 CJ28
EJ01 HJ00 HJ05 HJ08
5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 CB02 CB07 DA02 GA02 GA10 GA27
HA05 HA07 HA08 HA14 HA20