(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4055269号
(P4055269)

(45)発行日　平成20年3月5日(2008.3.5)　(24)登録日　平成19年12月21日(2007.12.21)

(51)Int.Cl.		F I	
C01G 45/02	(2006.01)	C01G	45/02
C01G 45/00	(2006.01)	C01G	45/00
H01M 4/58	(2006.01)	H01M	4/58

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-305321
(22)出願日　平成10年10月27日(1998.10.27)
(65)公開番号　特開2000-128540(P2000-128540A)
(43)公開日　平成12年5月9日(2000.5.9)
審査請求日　平成14年8月12日(2002.8.12)

(73)特許権者　000166443
戸田工業株式会社
広島県広島市南区的場町一丁目２番２１号
(74)代理人　100076820
弁理士　伊丹　健次
(72)発明者　藤野　昌市
山口県小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田工場内
(72)発明者　高浜　弘
山口県小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田工場内
(72)発明者　畑谷　光昭
山口県小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マンガン酸化物及びその製造方法、並びにマンガン酸化物を用いたリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

カルシウム又は／及びマグネシウムの含有量が、マンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％であり、結晶型がスピネル型であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物。

【請求項２】

ＢＥＴ比表面積が１～１００m^2／ｇである請求項１記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物。

【請求項３】

粒度分布が０．４以下である請求項１又は２記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物。

【請求項４】

マンガン塩水溶液に、カルシウム塩又は／及びマグネシウム塩をカルシウム又は／及びマグネシウムの含有量がマンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％となるように添加するとともに、アルカリ水溶液をマンガンとカルシウム又は／及びマグネシウムとの合計に対するアルカリの当量比で０．１～１０添加して得られるマンガン（II）水酸化物の懸濁液を、２０～１００℃で加熱しながら酸素含有ガスを通気してマンガンイオンを酸化することにより沈殿物を生成させ、これを濾別、水洗、乾燥させることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物の製造方法。

【請求項５】
請求項１～３のいずれか１項に記載のマンガン酸化物を前駆体として用い、結晶型がスピネル型であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。
【請求項６】
請求項１～３のいずれか１項に記載のマンガン酸化物とリチウム化合物とをリチウムとマンガンとのモル比(Li/Mn) が０．５０５～０．５５０になるように混合し、この混合物を圧密成形した後、酸化雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項５記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、リチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物及びその製造方法、並びに該マンガン酸化物を用いたリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法に関し、更に詳しくは、非水電解液二次電池用の正極活物質として、特に放電容量が高く、二次電池のサイクル特性の改良に有用なリチウムマンガン複合酸化物を提供するリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用の結晶型がスピネル型であるマンガン酸化物、及び該マンガン酸化物を用いた結晶型がスピネル型であるリチウムマンガン複合酸化物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
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。このような中で、リチウムイオン二次電池は、とりわけ充放電電圧が高く、充放電容量も大きいという特徴を有するために注目されている。
【０００３】
従来、４Ｖ級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極材料としては、スピネル型構造の$LiMn_2O_4$ 、岩塩型構造の$LiMnO_2$、$LiCoO_2$、$LiCo_{1-X}Ni_XO_2$、$LiNiO_2$等が一般的に知られている。なかでも$LiCoO_2$は高電圧と高容量を有する点で有利であるが、コバルト原料の供給量が少ないことによる製造コスト高の問題や廃棄電池の環境安全上の問題を含んでいる。そこで、供給量が多く低コストで環境適性の良いマンガンを原料として作られるスピネル構造型のリチウムマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$)の研究が盛んに行われている。
【０００４】
しかしながら、リチウムイオン二次電池の正極材料として$LiMn_2O_4$ 系を用いた場合、高電圧、高エネルギー密度を有するものの、充放電サイクル特性が劣るという問題がある。この原因としては、充放電の繰り返しに伴う結晶構造中のリチウムイオンの脱離・挿入挙動によって結晶格子が伸縮し、結晶の体積変化によって格子破壊が生じるためであったり、電解液中へのMnの溶解が直接的な要因であると考えられている。
【０００５】
この充放電の繰り返しによる充放電容量の劣化を抑制し、充放電サイクル特性を向上させるための従来の材料開発の手段としては、主に下記の３つが挙げられる。
▲１▼リチウムマンガン複合酸化物におけるLi/Mn の組成均質化
このタイプに属するものとしては、例えば、特開平9-86933 、特開平9-306493、特開平9-129233、特開平9-259863、特開平10-3194 、特開平8-217451、特開平9-147859、特開平9-124321、特開平10-21914、特開平9-180723、特開平9-306490、特開平9-50811 、特開平10-83816、特開平10-172568 、特開平10-162826 、特開平10-172569 、特開平10-501369 、特開平7-101727、特開平8-315823、特開平4-198028、特開平7-97216 、特開平8-217452、特開平6-295724、特開平10-81520、特開平10-81521、特開平9-147867、特開平10-130024 、特開平10-130025 、特開平9-147859、特開平10-162826 等が挙げられる。
【０００６】

▲２▼添加元素による母体の骨格構造の安定化
このタイプに属するものとしては、例えば、特開平9-147867、特開平9-134723、特開平9-270259、特開平9-213333、特開平10-40911、特開平10-3918 、特開平10-21910、特開平10-172568 、特開平8-217451、特開平8-217452、特開平2-60056 、特許2584123 、特許2584246 、特許2627314 、A.D.Robertson et.al.,J.Electrochem.Soc.,144(1997)3500 、A.D.Robertson et.al.,J.Electrochem.Soc.,144(1997)3505 、J.M.Tarasconet.al., J.Electrochem.Soc.,138(1991)2859 、特開平9-259863、特開平9-265984、特開平10-116603 、特開平10-188953 、特開平5-283077、特開平10-177860 等が挙げられる。
【０００７】
▲３▼表面処理によるMn溶解抑制
このタイプに属するものとしては、例えば、特開平10-3194 、WO7923918 、G.G.Amatucci et.al.,Solid State Ionics,104(1997)13等である。
【０００８】
上記タイプ▲１▼の場合、特開平9-86933 、特開平4-198028、特開平7-97216 等では、前駆体の種類・形状・サイズを調整したり、特開平6-295724では均質混合という観点から機械的な粉砕・分級することによりLiとの反応性を高める試みが報告されている。また、特開平9-147859では、ゾル・ゲル法や噴霧乾燥といった技法を用いた$LiMn_2O_4$ の作製が行われているが、いづれも技術的な限界があったり、工業的な問題があり十分満足のゆくものでない。一方、上記タイプ▲２▼や▲３▼の技法においては、二次電池の特性として重要な電池容量の大きな低下を招くことが避けられないため本質的な改善策とは言い難い。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、粒度分布の非常に優れた、リチウムマンガン複合酸化物の前駆体用の結晶型がスピネル型のマンガン酸化物を作製し、これを前駆体として用いることで結晶型がスピネル型のリチウムマンガンスピネル酸化物を正極活物質としながら、従来技術の如く、MnやLiを他の金属元素で置換したり、表面処理を施すことなく、充放電容量とサイクル特性の高バランス化を実現させた非水電解液二次電池を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
すなわち、上記課題を達成するための本発明の第１は、カルシウム又は／及びマグネシウムの含有量が、マンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％であり、結晶型がスピネル型であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を内容とする（請求項１）。
好ましい態様としては、ＢＥＴ比表面積が１～１００m^2／ｇである請求項１記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物である（請求項２）。
また好ましい態様としては、粒度分布が０．４以下である請求項１又は２記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物である（請求項３）。
【００１１】
上記マンガン酸化物を製造するための本発明の第２は、マンガン塩水溶液に、カルシウム塩又は／及びマグネシウム塩をカルシウム又は／及びマグネシウムの含有量がマンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％となるように添加するとともに、アルカリ水溶液をマンガンとカルシウム又は／及びマグネシウムとの合計に対するアルカリの当量比で０．１～１０添加して得られるマンガン（II）水酸化物の懸濁液を、２０～１００℃で加熱しながら酸素含有ガスを通気してマンガンイオンを酸化することにより沈殿物を生成させ、これを濾別、水洗、乾燥させることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物の製造方法を内容とする（請求項４）。
【００１２】
上記マンガン酸化物を用いた本発明の第３は、請求項１～３のいずれか１項に記載のマンガン酸化物を前駆体として用い、結晶型がスピネル型であることを特徴とするリチウム

マンガン複合酸化物を内容とする（請求項５）。

【００１３】

上記リチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のリチウムマンガン複合酸化物を製造するための本発明の第４は、請求項１～３のいずれか１項に記載のマンガン酸化物とリチウム化合物とをリチウムとマンガンとのモル比(Li/Mn) が０．５０５～０．５５０になるように混合し、この混合物を圧密成形した後に酸化雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項５記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法を内容とする（請求項６）。

【００１４】

従来法で触れたサイクル特性の改善法として最も有効的な手段の一つに、過剰のリチウムを１６ｄサイトに導入することにより作製される化学式：$Li[Li_xMn^{3+}_{1-3x}Mn^{4+}_{1+2x}]O_4$ で表される正極活物質を用いる方法がある。この場合、化学式からもわかるようにLi導入量（ｘ）を大きくすると、サイクル特性は改善されるがMn平均価数の増加(Mn^{3+} の減少）により放電容量が低下することが良く知られている。しかしながら、本発明者らは、こういった電池特性劣化の根本的な要因の一つとして、通常の固相法で作製した異なったサンプルの充放電評価において、初期充電容量値が同じであるにもかかわらず初期放電容量値に差が生じる現象に着目し、その原因を以下のように考察した。

【００１５】

すなわち、反応の単位となる前駆体粒子の粒度分布が広い場合、リチウムマンガン複合酸化物の一次粒子（ミクロ視野）及び粒子ごとにおいて、Li量（ｘ）に分布または部分的な相違が生じるために、ある部分ではｘが小さくなり放電容量は高いがサイクル特性が悪く、また、逆にある部分ではｘが大きくなるため放電容量は低いがサイクル特性が良くなるといった現象が起きる。前者は、初期充電時において結晶中のリチウムが一度はきちんと脱離（デインターカレート）されたものの、ｘ の小さい（$LiMn_2O_4$ の組成に近い）部分では充電完了後の構造が不安定になりやすいため崩壊しやすく、放電時にリチウムが挿入（インターカレート）される段階でリチウムの脱離量＝挿入量が成立せず、初期充電容量値に対して初期放電容量値が低くなるためと考えた。一次粒子内及び粒子ごとの不均質化は、リチウムマンガン複合酸化物の製造工程中において、特に焼成時の前駆体（主にマンガン酸化物）とリチウム塩との固相反応に問題があると思われる。特に反応性の低い大粒子と反応性の高い微粒子が共存した場合には、組成の均質化が達成できないために上述の欠点が顕著となる。

このような観点から本発明者らは、前駆体であるマンガン酸化物自体の粒度分布を著しく改良することにより、リチウムマンガン複合酸化物の一次粒子内及び粒子ごとの均質性（組成の均質化）向上を図った結果、今回の発明に至ったものである。

【００１６】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

先ず、スピネル型のリチウムマンガン複合酸化物（以下、単にリチウムマンガン複合酸化物と記す場合がある。）の前駆体として用いる粒度分布の著しく改良されたスピネル型のマンガン酸化物（以下、単にマンガン酸化物と記す場合がある。）は、マンガン酸化物の合成時にカルシウムかマグネシウム、あるいはその両方を添加することにより得ることができる。

【００１７】

すなわち、粒度分布の著しく改良されたマンガン酸化物は、マンガン塩水溶液に、カルシウム塩かマグネシウム塩、あるいはその両方を、カルシウム又は／及びマグネシウムの含有量がマンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％になるように添加した混合液中に、アルカリ水溶液をマンガンとカルシウム又は／及びマグネシウムとの合計に対するアルカリの当量比で０．１～１０加えるか、あるいは、マンガン塩水溶液に上記当量比のアルカリ水溶液を加えた混合液中に、上記した量のカルシウム塩水溶液かマグネシウム塩水溶液、あるいはその両方を添加してマンガン（II）水酸化物の懸濁液を得、これを２０～１００℃の範囲で加熱しながら酸素含有ガスを通気してマンガンイオンを酸化すること

により沈殿物を生成し、これを濾別・水洗・乾燥させることで作製することができる。

【００１８】

本発明に用いられるマンガン塩としては硫酸マンガン、硝酸マンガン、蓚酸マンガン、酢酸マンガン等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ２種以上組み合わせて用いられる。またマンガン塩水溶液の濃度は特に制限されないが、工業的な生産面からは０．５～３．０モル／Ｌ程度が好ましい。

また、カルシウム塩かマグネシウム塩、あるいはその両方が粒度分布を改良するために添加されるが、これらの添加量は、マンガンのモル数に対してマグネシウム、カルシウム又はその両方の合計量が０．０１～２．５０モル％の範囲である。この添加量が２．５０モル％より大きいと、Ｘ線解析パターンにスピネル相以外のピークが現れ分布も悪くなり、逆に０．０１モル％より小さい場合はその改善効果が認められない。また、マグネシウム塩、カルシウム塩の種類については特に制限されないが可溶性のものが好ましく、例えば、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ２種以上組み合わせて用いられる。また、これらの塩は粉末のままでも添加可能であるが、水溶液で添加するのが好ましい。尚、水溶液の濃度は特に制限されない。

【００１９】

アルカリのマンガン及び添加されたカルシウム又は／及びマグネシウムに対する反応当量比は０．１～１０の範囲が好ましく、工業的な生産面まで考慮すると１．０～５．０の範囲がより好ましい。アルカリの種類は特に制限されず、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ２種以上組み合わせて用いられる。アルカリ水溶液の濃度は特に制限されないが、工業的な生産面からは５．０～１８．０モル／Ｌが好ましい。

【００２０】

反応温度については、２０℃未満では量産工程において管理が難しく、１００℃より高い温度においてはオートクレーブ等の装置を用いる必要がありコスト上昇を招くため、２０～１００℃の範囲が好ましい。

【００２１】

上記の如くして、カルシウム又は／及びマグネシウムの含有量が、マンガンのモル数に対して０．０１～２．５０モル％の、粒度分布の著しく改良されたスピネル型マンガン酸化物が得られ、好ましくはＢＥＴ比表面積が１～１００m^2／ｇ、粒度分布が０．４以下のマンガン酸化物が得られる。

【００２２】

次に、リチウムマンガン複合酸化物の作製について説明する。

先ず、前駆体として上記の如くして得られたスピネル型マンガン酸化物の粉末を用い、これとリチウム化合物とをリチウムとマンガンとのモル比（Li/Mn)が０．５０５～０．５５０になるように混合し、この混合物を圧密成形した後、酸素含有ガス下、好ましくは空気中で６５０～８５０℃の範囲で焼成することによりスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が得られる。

【００２３】

本発明に用いられるリチウム化合物は特に制限されないが、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ２種以上組み合わせて用いられる。

【００２４】

本発明におけるリチウム化合物とマンガン酸化物の混合比については、リチウムが上記範囲よりも不足する場合には、リチウムマンガン複合酸化物の他に正極活物質でない原料のマンガン酸化物が残存し、このマンガン酸化物を除去することが極めて困難であるため、このマンガン酸化物を含む粉末を用いて正極を構成した場合は、良好な電池特性、即ち、リチウムイオン導電性を有する電解液中での電気化学的活性が得られにくい。一方、リチウムが上記範囲よりも過剰な場合には、リチウムマンガン複合酸化物の他に正極活物質で

ない物質、例えば炭酸リチウム、或いはLi_2MnO_3が存在し、これらの炭酸リチウム、Li_2MnO_3も除去することが極めて困難であるため、これらを含む粉末を用いて正極を構成した場合、同様に良好な電池特性、電気化学的活性が得られにくい。

【００２５】

次に、マンガン酸化物とリチウム化合物との混合物を圧密成形するが、圧密成形は混合物を押出成形機、ローラーコンパクター、ディスクペレッター等により圧密成形し、好ましくは成形密度１．５ｇ／cc以上、より好ましくは２～５ｇ／ccの成形体を作製する。この際、成形密度のバラツキを抑え、品質の安定したリチウムマンガン複合酸化物を得る目的で少量の水分を添加してもよい。添加される水分の量は混合物に対して１～３０重量％、好ましくは１０～２５重量％程度である。

【００２６】

また、成形密度が１．５ｇ／cc未満の成形体を焼成した場合には、リチウムマンガン複合酸化物の粒成長が十分でないため、塗布膜としたときの膜中の充填度が十分なものが得られない。成形密度の上限は特に制限されないが、余り大きくなると製造が困難となるので通常５ｇ／cc、好ましくは３ｇ／cc程度が適当である。

【００２７】

混合物の焼成温度は、６５０℃より低い温度や８５０℃より高い温度範囲ではLi_2MnO_3が生成したりマンガンの酸化反応が優先的に起こるためスピネル酸化物が得られにくいので、６５０℃～８５０℃の温度が好ましい。焼成時間は通常２～２０時間、好ましくは５～１０時間である。

焼成した成形体は粉砕してスピネル型リチウムマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$)の粒子粉末とされる。粉砕方法は特に制限されず、通常の粉砕方法が用いられる。

【００２８】

本発明のリチウムマンガン複合酸化物を非水電解液二次電池用の正極活物質として使用する場合において、負極活物質は特に制限されないが、例えば、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵放出可能な物質を用いることができる。例えば、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が挙げられる。

【００２９】

また、電解質も特に限定されないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、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種類の有機溶媒中に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも１種を溶解したものを用いることができる。

【００３０】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、反応生成物粉末の同定および結晶構造は、Ｘ線回折（RIGAKU Cu-Kα 40kV 40mA）により調べた。また、前駆体の粒子の形態、粒度分布については透過型電子顕微鏡（日立製作所製）により観察した。更に、ＢＥＴ比表面積は窒素吸着法により測定した。更にまた、粒度分布については透過型電子顕微鏡（日立製作所製）により観察した。また、ＴＥＭ写真を用いてデジタイザーから平均粒径と標準偏差を測定し、粒度分布＝標準偏差／平均粒径として求めた。

【００３１】

実施例１

０．２モル／Ｌ硫酸マンガン水溶液（濃度：１．４８モル／Ｌ）にマンガンのモル数に対して０．５モル％の硝酸カルシウム水溶液（濃度：０．０１２モル／Ｌ）と０．２モル％の硫酸マグネシウム水溶液（濃度：０．００４８モル／Ｌ）を添加した混合液に、１．０５当量モルの水酸化ナトリウムを加えて得られるマンガン（II）水酸化物の懸濁液を４０℃に加熱した。これと同時に、空気を5L/min 通気することによりマンガンイオンを酸化してマンガン酸化物を生成させ、これを濾別・水洗・乾燥させることにより黒褐色粉末

を得た。

得られたリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物は、図１のＸ線回折パターンに示されるようにスピネル型結晶構造に帰属され、ＢＥＴ比表面積が５５m^2／ｇで、デジタイザー測定による粒度分布が０．２９であった。図２に、このマンガン酸化物のＴＥＭ写真を示す。

【００３２】

実施例２

反応温度を４０℃から６０℃に変更した以外は、実施例１と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３３】

実施例３

水酸化ナトリウムの反応当量比を１．０５から５．０に変更した以外は、実施例２と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。図３に、このマンガン酸化物のＴＥＭ写真を示す。

【００３４】

実施例４

硫酸マンガン水溶液に、マンガンのモル数に対して１．５モル％の硝酸カルシウム水溶液だけを加えた以外は、実施例２と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３５】

実施例５

硫酸マンガン水溶液に、マンガンのモル数に対して２．５モル％の硫酸マグネシウム水溶液だけを加えた以外は、実施例２と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３６】

比較例１

硝酸カルシウム水溶液及び硫酸マグネシウムを添加せず、硫酸マンガン水溶液だけを用いた以外は、実施例１と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３７】

比較例２

反応温度を４０℃から６０℃に変更した以外は、比較例１と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３８】

比較例３

水酸化ナトリウムの反応当量比を１．０５から５．０に変更した以外は、比較例２と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００３９】

比較例４

硫酸マンガン水溶液にマンガンのモル数に対して６．０モル％の硝酸カルシウム水溶液だけを加えた以外は、実施例１と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００４０】

比較例５

硫酸マンガン水溶液にマンガンのモル数に対して３．０モル％の硝酸カルシウム水溶液と、３．０モル％の硫酸マグネシウム水溶液を加えた以外は、実施例１と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物を作製した。

【００４１】

上記実施例１～５及び比較例１～５で作製したリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物の作製条件及び特性を表１に示す。

【００４２】
【表１】

	作製条件				反応生成物			
	Ca/Mn（モル%）	Mg/Mn（モル%）	アルカリ（当量モル）	温度（℃）	種類	BET比表面積（m^2/g）	最短粒径サイズ（μm）	粒度分布（STD）
実施例１	0.40	0.20	1.05	40	スピネルMn酸化物	55	0.03	0.29
実施例２	0.40	0.19	1.05	60	スピネルMn酸化物	33	0.05	0.31
実施例３	0.39	0.20	5.0	60	スピネルMn酸化物	7	0.15	0.32
実施例４	0.65	＊ 0.01	1.05	60	スピネルMn酸化物	48	0.03	0.30
実施例５	＊ 0.02	2.37	1.05	60	スピネルMn酸化物	32	0.04	0.38
比較例１	＊ 0.002	＊ 0.005	1.05	40	スピネルMn酸化物	30	0.05	0.45
比較例２	＊ 0.001	＊ 0.004	1.05	60	スピネルMn酸化物	17	0.05	0.71
比較例３	＊ 0.001	＊ 0.005	5.0	60	スピネルMn酸化物	2	0.25	0.80
比較例４	4.21	＊ 0.01	1.05	40	Mn酸化物の混合物	95	—	—
比較例５	2.08	3.15	1.05	40	Mn酸化物の混合物	90	—	—

＊　原材料中に含まれていた不純物

【００４３】
表１から明らかなように、実施例１～５では、その合成反応において所定量のマグネシウム塩かカルシウム塩、あるいはその両方を用いることにより、ＢＥＴ値に関係なく粒度分布が顕著に改良された（粒度分布が０．４以下）スピネル構造を有するマンガン酸化物が作製可能である。

一方、比較例１～３では、同じ結晶構造を持つマンガン酸化物が得られるものの、粒度分布が不良で、いずれも０．４よりも大きい。また、比較例４，５においては、Ｘ線回折パターンに複数のマンガン酸化物（Mn_3O_4 、β-MnOOH等）のピークが確認された。

【００４４】

次に、以下の実施例６～１２及び比較例６～１１において、これらのマンガン酸化物を前駆体として用い、正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物を生成した後、試験用電池セルを組み立ててその電池特性について評価を行った。

【００４５】

実施例６

実施例１で作製したマンガン酸化物粉末と炭酸リチウムをモル比で（Li/Mn)で０．５２５となるように所定量を秤量し、機械的に混合して得られた混合粉末をローラーコンパクターで圧密成形した。この成形体を電気炉に入れて７００℃に加熱し、空気中で１０時間反応させた。得られた焼成物を乳鉢にて粉砕し、黒色粉末を得た。この黒色粉末は、図３のＸ線回折図に示すようにスピネル型結晶構造に帰属される良好な結晶性の複合酸化物（$LiMn_2O_4$)であった。

【００４６】

（電池セルの構成）

このようにして得られたリチウムマンガン複合酸化物を４５mg、導電剤であるアセチレンブラック２５mg、および結着材であるポリテトラフルオロエチレン７mgを乳鉢で混合し、正極合剤を作製した。負極にはリチウム箔を用い、電解液には過塩素酸リチウムを、プロピレンカルボネート、ジメトキシエタンを体積比で１：１に混合した溶媒中に１Ｍの濃度で溶解させたものを用いた。

【００４７】

（評価）

この電池セルを用いて、０．５mA/cm^2の一定電流で、電池電圧が３．０Ｖから４．５Ｖの間で充放電を繰り返した。

【００４８】

図５に、２０サイクル目の充放電曲線を示したが、２０サイクル目の放電容量は１２７mAh/g で、１サイクル目の放電容量の１００％を維持していた。

尚、以下に記す実施例および比較例の充放電評価については、全て同じ構成の電池セルにより同条件下で測定した。

【００４９】

実施例７

マンガンとリチウムのモル比（Li/Mn)を０．５２５から０．５０５に変更した以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５０】

実施例８

焼成温度を７００℃から８００℃に変更した以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５１】

実施例９

実施例２で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５２】

実施例１０

実施例３で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５３】

実施例１１

実施例４で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマン

ガン複合酸化物を作製した。

【００５４】

実施例１２

実施例５で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５５】

比較例６

比較例１で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５６】

比較例７

比較例２で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５７】

比較例８

比較例３で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５８】

比較例９

比較例４で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００５９】

比較例１０

比較例５で作製したマンガン酸化物を用いた以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００６０】

比較例１１

比較例１と同様にして作製したマンガン酸化物の粉末に、マンガンのモル数に対して１．５モル％の酸化カルシウム を添加した以外は、実施例６と同様にしてリチウムマンガン複合酸化物を作製した。

【００６１】

上記実施例６～１２及び比較例６～１１で作製したリチウムマンガン複合酸化物の作製条件及び特性を表２にまとめて示す。

【００６２】

【表２】

		作製条件				反応生成物		
		前駆体（Mn酸化物）	Li/Mnモル比	成形密度(g/cc)	焼成温度(℃)	種類	20ｻｲｸﾙ目の放電容量（mAh/g）	20ｻｲｸﾙ目の容量維持率(%)
実施例	6	実施例1のMn酸化物	0.525	2.14	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	127	100
	7	実施例1のMn酸化物	0.505	1.96	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	133	98
	8	実施例1のMn酸化物	0.525	2.02	800	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	130	99
	9	実施例2のMn酸化物	0.525	2.31	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	122	100
	10	実施例3のMn酸化物	0.525	1.98	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	115	100
	11	実施例4のMn酸化物	0.525	2.00	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	124	100
	12	実施例5のMn酸化物	0.525	1.92	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	118	99
比較例	6	比較例1のMn酸化物	0.525	1.97	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	122	96
	7	比較例2のMn酸化物	0.525	1.86	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	116	95
	8	比較例3のMn酸化物	0.525	2.05	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	104	94
	9	比較例4のMn酸化物	0.525	2.15	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物 +ｶﾙｼｳ酸化物	85	92
	10	比較例5のMn酸化物	0.525	2.03	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	95	90
	11	比較例1のMn酸化物 ＋ 酸化ｶﾙｼｳﾑ	0.525	1.95	700	ｽﾋﾟﾈﾙ Li-Mn酸化物	123	96

【００６３】

表２から明らかなように、実施例６～１２では、いづれも結晶性の良いリチウムマンガン複合酸化物のスピネル単相が得られた。また、電池特性についても粒子サイズや焼成条件によって初期放電容量に違いはあるものの、２０サイクル後の容量維持率はほぼ１００％であった。この理由としては、リチウム化合物とマンガン酸化物における高温焼成では、相互の融点の関係からリチウムの拡散の方がマンガン等の遷移金属の拡散よりも容易であ

り、主にリチウムがマンガン酸化物粒子の中へ拡散することで反応が進行するものと考えられる。従って、粒度分布が非常に優れたマンガン酸化物を前駆体として用いたことで、反応が一次粒子レベルで均一に進行可能となり、反応生成物の組成均質化が達成されたためと思われる。

【００６４】

一方、比較例６～８では、Ｘ線回折パターンは同じで初期放電容量についてもほぼ同じ値が得られるものの、２０サイクル後の容量維持率が劣化した。また、比較例９，１０では、複相のＸ線回折パターンが観測されたり、格子定数が極端に低い値となり電池特性も不良であった。比較例１１については、カルシウムの含有量としては問題ないレベルであるが、製造プロセス上前駆体の粒度分布の改良がなされていないためサイクル特性が良くなかった。

【００６５】

【発明の効果】

叙上のとおり、本発明により粒度分布の優れた、結晶型がスピネル型の、リチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物が供給される。また、このマンガン酸化物を非水電解液二次電池用正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物の前駆体として用いることにより、高温焼成反応においても組成均質性に優れた、結晶型がスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物の供給が可能となり、MnやLiを他の金属元素で置換したり、表面処理を施すことなく、充放電容量とサイクル特性の高バランス化を実現させた非水電解液二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例１で作製したリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物のＸ線回折パターンを示す図である。

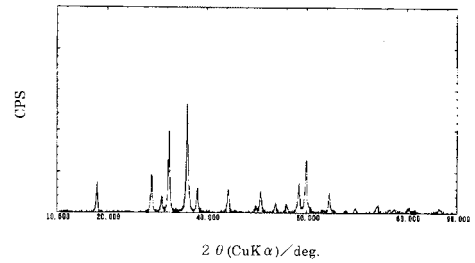
【図２】　実施例１で作製したリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物（ＢＥＴ比表面積＝５５m^2／ｇ）のＴＥＭ写真（６００００倍）である。

【図３】　実施例３で作製したリチウムマンガン複合酸化物の前駆体用のマンガン酸化物（ＢＥＴ比表面積＝７m^2／ｇ）のＴＥＭ写真（１００００倍）である。

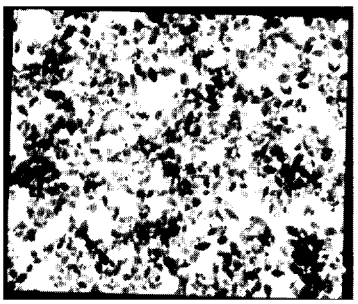
【図４】実施例６で作製したリチウムマンガン複合酸化物のＸ線回折パターンを示す図である。

【図５】実施例６で作製したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解液二次電池の２０サイクル目の充放電曲線を示す図である。

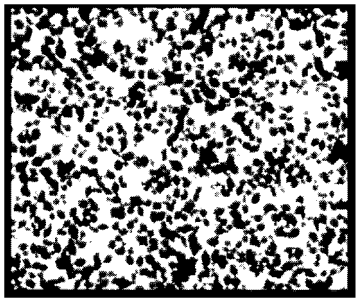
【図１】


CPS
2θ(CuKα)／deg.

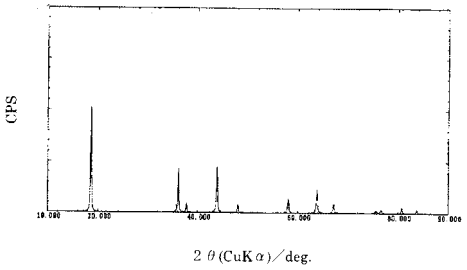
【図２】



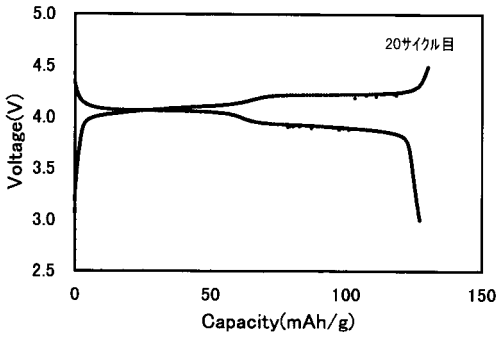
【図３】



【図４】


CPS
2θ(CuKα)／deg.

【図５】


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
Voltage(V)
0
50
100
150
Capacity(mAh/g)
20サイクル目

フロントページの続き

(72)発明者　杉山　典幹
山口県小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田工場内
(72)発明者　貞村　英昭
山口県小野田市新沖１丁目１番１号　戸田工業株式会社小野田工場内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　特開平１０－１３４８１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０８６９３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２８３６２１（ＪＰ，Ａ）
Journal of Materials Science, １９９１年, Vol.26,No.2, p484-490

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C01G45/00
C01G45/02
H01M4/58