

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5308581号
(P5308581)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月5日 (2013. 7. 5)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 G 45/12 (2006. 01) CO 1 G 45/12
HO 1 M 4/505 (2010. 01) HO 1 M 4/505

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-554124 (P2012-554124)	(73) 特許権者	000006183
(86) (22) 出願日	平成24年2月29日 (2012. 2. 29)		三井金属鉱業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/055069		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(87) 国際公開番号	W02012/118117	(74) 代理人	110000707
(87) 国際公開日	平成24年9月7日 (2012. 9. 7)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
審査請求日	平成24年11月30日 (2012. 11. 30)	(72) 発明者	谷口 悟
(31) 優先権主張番号	特願2011-44936 (P2011-44936)		広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
(32) 優先日	平成23年3月2日 (2011. 3. 2)	(72) 発明者	蔭井 慎也
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-203385 (P2011-203385)	(72) 発明者	畑 祥巳
(32) 優先日	平成23年9月16日 (2011. 9. 16)		広島県竹原市塩町1-5-1 三井金属鉱業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶子サイズが250nm～350nmであり、歪みが0.085以下であり、
 25℃、pH7の水に入れて超音波強度40Wで600秒間超音波分散させた場合の比
 表面積増加率が10.0%以下であることを特徴とするスピネル型（空間群Fd-3m）
 リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項2】

超音波分散後比表面積／超音波分散前比表面積が1.00～1.13であることを特徴
 とする請求項1記載のスピネル型（空間群Fd-3m）リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項3】

一般式 $Li_{1+x}M_{2-x}O_4$ （但し、式中のMは、Mnを含み、かつMg、Al、Ti、Ni、Co、Mo、W、Nb、Ta、Re及びFeからなる群のうちの何れか1種類又は2種類以上を含む。xは0.01～0.08である。）で表わされる請求項1又は2に記載
 のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項4】

電解マンガンをマンガン原料として用いて作製されたものであることを特徴とする請求
 項1～3の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項5】

電解二酸化マンガンをマンガン原料として用いて作製されたものであることを特徴とす
 る請求項1～3の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

10

20

【請求項6】

850℃以上で焼成して得られたものであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池の正極活物質として用いることができ、特に電気自動車（EV：Electric Vehicle）やハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）等に搭載される大型電池の正極活物質として好適に用いることができる、スピネル構造（空間群Fd-3m）を有するリチウムマンガン系複合酸化物（本発明では「スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物」或いは「LMO」とも称する）に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウム電池、特にリチウム二次電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などに搭載される大型電池への応用が期待されている。

20

【0003】

リチウム二次電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池であり、その高いエネルギー密度は主に正極材料の電位に起因することが知られている。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、層構造をもつLiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂などのリチウム遷移金属酸化物のほか、LiMnO₄、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₄などのリチウムマンガン系複合酸化物（LMO）が知られている。

中でも、リチウムマンガン系複合酸化物（LMO）は、原料価格が安く、毒性がなく安全であるため、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などの大型電池用の正極活物質として着目されている。また、EVやHEV用電池には優れた出力特性が特に求められるが、この点、層構造をもつLiCoO₂などのリチウム遷移金属酸化物に比べ、3次元的にLiイオンの挿入・脱離が可能なスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（LMO）は出力特性に優れている。

30

【0005】

この種のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物（LMO）に関しては、特許文献1において、低内部抵抗、高出力、高容量であるとともに、高温条件下においても優れた充放電サイクル特性を示す正極活物質として、一般式Li_xM_yO_z・δ（式中、Mは遷移金属元素であるCo又はNiを示し、(X/Y)=0.98～1.02、(δ/Z)≤0.03の関係を満たす）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含むとともに、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素（M）に対して、((V+B)/M)=0.001～0.05（モル比）のバナジウム（V）及び／又はボロン（B）を含有する、その一次粒子径が1μm以上、結晶子サイズが450Å以上、かつ格子歪が0.05%以下である正極活物質が開示されている。

40

【0006】

特許文献2には、正極活物質をエタノール中へ分散させて超音波をかけた場合と、かけない場合のレーザー回折によって求めた正極活物質のメジアン径D50の比（D50（超音波なし）/D50（超音波あり）の値）が1～2であるリチウム二次電池用正極活物質が開示されている。

【0007】

50

特許文献3には、充填密度（タップ密度）を高めることができ、同時に出力特性を高めることができる、新たなリチウム電池用正極活物質材料として、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ （但し、式中のMは、Mn、Al及びMgを含む遷移金属であり、xは0.01～0.08である。0≤δである。）で表わされるスピネル型（空間群Fd-3m）リチウム遷移金属酸化物であって、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.971 Å～2.006 Åであり、結晶子サイズが500 nm～2000 nmであるスピネル型リチウム遷移金属酸化物と、ホウ素化合物とを含有するリチウム電池用正極活物質材料が開示されている。

【0008】

特許文献4には、出力特性に優れ、好ましくは出力特性と高温サイクル寿命特性とを両立し得る、新たなスピネル型リチウム遷移金属酸化物（LMO）として、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ （但し、式中のMは、Mn、Al及びMgを含む遷移金属であり、xは0.01～0.08である。）で表わされるリチウム遷移金属酸化物において、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定されるLi-Oの原子間距離が1.971 Å～2.006 Åであり、結晶子サイズが170 nm～490 nmであるLMOが開示されている。

【0009】

また、特許文献5には、高温サイクル特性を向上しつつ、かつレート特性にも優れるリチウム二次電池が製造可能であり、塗布性が良好な正極活物質として、リチウムとマンガン構成元素として含むスピネル構造のマンガン酸リチウムからなり、平均一次粒子径が1 μm以上5 μm未満であり、粉末X線回折パターンにおける結晶子径が500～1500 nmであり、格子歪（η）の値が 0.05×10^{-3} ～ 0.9×10^{-3} である多数の結晶粒子を含有し、そのメディアン径D50（μm）とBET比表面積から一般式（1）を用いて算出したDBET（μm）との比D50/DBETが1～4である正極活物質が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2004-253169号公報

【特許文献2】特開2005-150102号公報

【特許文献3】特開2010-73370号公報

【特許文献4】特開2010-97947号公報

【特許文献5】特開2010-219065号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

リチウム二次電池に関しては、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に出力特性や放電容量が低下するといった課題が指摘されていた。

そこで本発明は、高温下で充放電を繰り返しても放電容量を維持することができる新たなスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、結晶子サイズが250 nm～350 nmであり、歪みが0.085以下であり、25℃、pH7の水に入れて超音波強度40Wで600秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が10.0%以下であることを特徴とするスピネル型（空間群Fd-3m）リチウムマンガン系複合酸化物を提案する。

【0013】

本発明者は、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に出力特性が低下する原因として、正極活物質粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりして、正極形成時には崩壊しなくても、高温時における充放電の繰り返しに伴ってこれらの凝集部分や弱い焼結部分が乖離して粒子が崩壊することにより、正極活物質粒子間の導電ネットワークが断

10

20

30

40

50

裂するため、出力特性が低下するのではないかと予想した。そこで、25℃、pH7の水に入れて超音波強度40Wで600秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率を10.0%以下に調整したところ、高温時における充放電の繰り返しに伴う出力の低下を防ぐことができることが分かった。

また、結晶子サイズを大きくすることにより、電解液に接する比表面積を小さくして電解液中に金属を溶出し難くするという方法が知られている。粒子サイズを大きくすることによって、イオン導電性が高くなり、出力を高めることもできる。しかし、結晶子サイズを大きくするために、単に高温条件下で焼成すると、結晶子サイズは大きくなるものの、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物(LMO)の粒子同士が強固に焼結する結果、電池用材料として所望の粒子の大きさにした場合に電池特性が低下するという問題があった。これに対し、本発明では、結晶子サイズと共に、さらに歪みと比表面積増加率を同時に規定することで、高温時における充放電の繰り返しによる放電容量の低下を抑えることができるようになった。

【0014】

このように本発明のスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物は、これをリチウムイオン電池の正極活物質として利用することにより、高温下で充放電を繰り返しても放電容量を維持することができるから、例えばノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、ペースメーカー、補聴器等の所謂民生用の電池の正極活物質として利用可能であるほか、特にEVやHEV等に搭載する大型電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について説明する。但し、本発明の範囲が下記実施形態に限定されるものではない。

【0016】

<本LMO>

本発明の実施形態に係るスピネル型(空間群Fd-3m)リチウムマンガン系複合酸化物(以下「本LMO」とも称する)は、結晶子サイズが250nm~350nmであり、歪みが0.085以下であり、25℃、pH7の水に入れて超音波強度40Wで600秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が10.0%以下であることを特徴とするスピネル型(空間群Fd-3m)リチウムマンガン系複合酸化物である。

【0017】

(結晶子サイズ)

本LMOにおいては、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法で測定される結晶子サイズが250nm~350nmであることが重要である。

結晶子サイズが250nm~350nmであれば、粒子サイズが十分に大きいから、イオン導電性を高めることができ、出力を高めることができる。また、電解液に接する比表面積が小さくなるから、高温時における充放電の繰り返しに伴って徐々に放電容量が低下するのを抑制することができる。

かかる観点から、本LMOの結晶子サイズは、中でも280nm以上であるのがさらに好ましく、その中でも300nm以上であるのがより一層好ましい。

ここで、「結晶子」とは、単結晶とみなせる最大の集まりを意味し、XRD測定しリートベルト解析を行なうことにより求めることができる。

【0018】

本LMOの結晶子サイズを上記範囲に調整するには、本LMOの組成範囲において、焼成温度を800~950℃とすると共に、焼成時の焼成容器の形状、焼成容器の開口面積(開放面積)に対する焼成原料の充填量の割合などを調節するのが好ましい。

【0019】

(比表面積増加率)

本 LMO は、25℃、pH7 の水に入れて超音波強度 40W で 600 秒間超音波分散させた場合の比表面積増加率が 10.0% 以下であることが重要である。

かかる比表面積増加率が 10.0% 以下であれば、正極活物質粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりして、高温時における充放電の繰り返しに伴ってこれらの凝集部分や弱い焼結部分が乖離して粒子が崩壊するのを無くすることができるから、充放電の繰り返しによる出力特性を抑えることができる。

かかる観点から、本 LMO の比表面積増加率は 6.5% 以下であるのがさらに好ましく、中でも 4.5% 以下であるのがより一層好ましい。

【0020】

本 LMO の比表面積増加率を上記範囲に調整するには、本 LMO の組成範囲において、焼成後若しくは熱処理後に、気流を発生する高速回転粉碎機（「気流発生高速回転粉碎機」と称する）によって解砕すると共に、その回転数を調整するのが好ましい。このような粉碎機を用いて好ましい回転数で粉碎することにより、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、当該比表面積増加率を低下させることができる。

【0021】

上記と同様の理由で、本 LMO は、超音波分散後比表面積／超音波分散前比表面積が 1.00～1.13 であるのが好ましく、中でも 1.00～1.10、その中でも 1.00～1.07 であるのがさらに好ましい。

【0022】

なお、本 LMO の比表面積（CS）増加率の測定に関しては、レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器を用い、本 LMO、すなわちリチウムマンガン系複合酸化物粉末を水に投入し、超音波分散させた前後の粒度分布を、レーザー回折粒度分布測定機を用いて測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積の増加率を算出することで得ることができる。

この際、リチウムマンガン系複合酸化物粉末の保管期間や保管状態などによって凝集度合が変化することがあり、そうすると比表面積（CS）の増加率がばらつき、測定誤差が大きくなってしまふ。そこで、上記の超音波分散に先立って、次のような予備処理をすることにより比表面積（CS）増加率の測定誤差を少なくするようにするのが好ましい。

比表面積（CS）増加率の測定に先立って行う予備処理として、リチウムマンガン系複合酸化物粉末をレーザー回折粒度分布測定機用試料循環器中の循環水に投入した後、循環を 2 分間行い、その後に比表面積（CS）増加率の測定を開始する方法を挙げることができる。

【0023】

（歪み）

本 LMO は、歪みが 0.085 以下であることが重要である。

この程度に歪みが小さければ、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物の骨格が十分に強固であり、リチウム二次電池の正極活物質として使用した場合に、出力特性（レート特性）、高温サイクル寿命特性および急速充電特性を高めることができる。

よって、このような観点から、本 LMO の歪みは、0.080 以下、その中でも 0.075 以下であるのがさらに好ましい。

【0024】

本 LMO の歪みを上記範囲に調整するには、本 LMO の組成範囲において、焼成後若しくは熱処理後に、気流を発生する高速回転粉碎機（「気流発生高速回転粉碎機」と称する）によって解砕すると共に、その回転数を調整するのが好ましい。このような粉碎機を用いて好ましい回転数で粉碎することにより、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、しかも粒子に歪みが入るのを抑えることができる。

【0025】

<粒度分布>

本 LMO のレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる平均粒径（D50）は

10

20

30

40

50

1 μm ～25 μm であるのが好ましく、特に5 μm 以上或いは15 μm 以下、中でも特に10 μm 以上或いは15 μm 以下であるのが好ましい。

本LMOのレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる10%積算径(D10)は、0.1 μm ～20 μm であるのが好ましく、特に1 μm 以上或いは10 μm 以下、中でも特に2 μm 以上或いは8 μm 以下であるのが好ましい。

本LMOのレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる90%積算径(D90)は、5 μm ～50 μm であるのが好ましく、特に10 μm 以上或いは40 μm 以下、中でも特に15 μm 以上或いは35 μm 以下であるのが好ましい。

本LMOのレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる最大粒径(Dmax)は、30 μm ～120 μm であるのが好ましく、特に30 μm 以上或いは110 μm 以下、中でも特に30 μm 以上或いは100 μm 以下であるのが好ましい。

10

さらにまた、本LMOのレーザー回折散乱式粒度分布測定法により求められる比表面積(CS)は、0.2 m^2/cc ～5 m^2/cc であるのが好ましく、特に0.2 m^2/cc 以上或いは3 m^2/cc 以下、中でも特に0.3 m^2/cc 以上或いは1.0 m^2/cc 以下であるのが好ましい。かかる範囲に調整することにより、高温サイクル特性を良好にすることができる。

【0026】

(組成)

本LMOは、Li及びMnのほかに、他の金属元素を含むことができる。

中でも、本LMOは、一般式(1)・ $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ (但し、式中のMは、Mnを含み、かつMg、Al、Ti、Ni、Co、Mo、W、Nb、Ta、Re及びFeからなる群のうちの何れか1種類又は2種類以上を含む。xは0.01～0.08である。)で表わされるスピネル型(空間群Fd-3m)リチウムマンガン系複合酸化物であるのが好ましい。

20

【0027】

その中でも、一般式(2)・ $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{Mn}_{2-x-y-z})\text{O}_4$ (但し、 $0.01 \leq x \leq 0.08$, $0.02 \leq y \leq 0.07$, $0.06 \leq z \leq 0.14$)で表わされるリチウムマンガン系複合酸化物であるのが好ましい。

【0028】

一般式(2)において「x」は、0.01～0.08であるのが好ましく、中でも0.01～0.05、特に0.01～0.03であるのがより好ましい。

30

また、「y」は、0.02～0.07であるのが好ましく、中でも0.02～0.06、特に0.02～0.04であるのがより好ましい。

また、「z」は、0.06～0.14であるのが好ましく、中でも0.07～0.13、特に0.11～0.13であるのがより好ましい。

なお、スピネル構造のものは一般的に酸素欠損を含むため、上記一般式(2)において酸素の原子比「4」は多少の不定比性(例えば4- δ ($0 \leq \delta$))を含むことを許容する意であり、酸素の一部がフッ素で置換されていてもよい。

【0029】

(製造方法)

次に、本LMOの製造方法について説明する。

40

【0030】

本LMOの好ましい製造方法としては、上述したように、例えば焼成温度を800～950℃とすると共に、焼成時に焼成容器の形状、焼成容器の開口面積(開放面積)に対する焼成原料の充填量の割合などを調節することに加えて、焼成後乃至熱処理後に気流発生高速回転粉碎機を用いて好ましい回転数で解砕するのが好ましい。

但し、この製造方法に限定するものではない。

【0031】

本LMOの製造工程としては、例えばリチウム原料、マンガン原料、その他マグネシウム原料、アルミニウム原料などの原料を混合し、必要に応じて造粒乾燥させ、焼成し、必

50

要に応じて分級し、さらに必要に応じて熱処理した後、上記のように気流発生高速回転粉碎機によって解砕して分級すればよい。

【0032】

この際、原料にホウ素化合物を添加して混合し、湿式粉碎した後、造粒乾燥させ、焼成するようにしてもよい。スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物を焼成する際にホウ素化合物を添加して焼成することで、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物(LMO)の結晶粒子が集合した微粒子の焼結を促進でき、緻密な凝集微粒子(2次粒子)を形成できるため、充填密度(タップ密度)を高めることができる。同時に、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物(LMO)の結晶の生成および成長を促進できるため、スピネル型リチウムマンガン系複合酸化物の結晶子サイズを大きくすることができ、一次粒子内の界面の数を減らして高負荷放電(3C)での放電容量を高めることができる。

10

【0033】

ここで、リチウム原料は、特に限定するものではなく、例えば水酸化リチウム(LiOH)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、硝酸リチウム(LiNO₃)、LiOH・H₂O、酸化リチウム(Li₂O)、その他脂肪酸リチウムやリチウムハロゲン化物等が挙げられる。中でもリチウムの水酸化物塩、炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

【0034】

マグネシウム原料としては、特に限定するものではなく、例えば酸化マグネシウム(MgO)、水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂)などを用いることができ、中でも酸化マグネシウムが好ましい。

20

【0035】

マンガン原料としては、反応性の観点から、電解によって精製される金属マンガン及び二酸化マンガン、中でも電解によって得られる電解二酸化マンガンを使用するのが好ましい。電解二酸化マンガンは、電気化学反応性が良い為、本発明の効果をより一層享受できるといって好ましいと考えられる。

【0036】

アルミニウム原料としては、特に限定するものではない。例えば水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)、フッ化アルミニウム(AlF₃)などを用いることができ、中でも水酸化アルミニウムが好ましい。

30

【0037】

ホウ素化合物としては、ホウ酸或いはホウ酸リチウムを使用するのが好ましい。ホウ酸リチウムとしては、例えばメタ硼酸リチウム(LiBO₂)、四硼酸リチウム(Li₂B₄O₇)、五硼酸リチウム(LiB₅O₈)及び過硼酸リチウム(Li₂B₂O₅)等の各種形態のものを用いることが可能であるが、中でも四硼酸リチウム(Li₂B₄O₇)が好ましい。ホウ素は、スピネル中には固溶せず、焼成過程においてスピネルの焼結を促進する働きを備えている。

ホウ素化合物の添加量は、ホウ素(B)元素としてスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物の0質量%より多く且つ0.3質量%以下、特に0.0001~0.2質量%、中でも0.01~0.18質量%、その中でも0.01~0.16質量%の範囲で調整するのが好ましい。

40

【0038】

原料の混合は、均一に混合できれば、その方法を特に限定するものではない。例えばミキサー等の公知の混合機を用いて各原料を同時又は適当な順序で加えて湿式又は乾式で攪拌混合すればよい。湿式混合の場合、水や分散剤などの液媒体を加えて湿式混合してスラリー化させ、得られたスラリーを湿式粉碎機で粉碎するのが好ましい。特にサブミクロンオーダーまで粉碎するのが好ましい。サブミクロンオーダーまで粉碎した後、造粒及び焼成することにより、焼成反応前の各粒子の均一性を高めることができ、反応性を高めることができる。

【0039】

50

上記の如く混合した原料はそのまま焼成してもよいが、所定の大きさに造粒して焼成するようにしてもよい。

造粒方法は、前工程で粉碎された各種原料が分離せずに造粒粒子内で分散していれば湿式でも乾式でもよく、押し出し造粒法、転動造粒法、流動造粒法、混合造粒法、噴霧乾燥造粒法、加圧成型造粒法、或いはロール等を用いたフレーク造粒法でもよい。但し、湿式造粒した場合には、焼成前に十分に乾燥させることが必要である。乾燥方法としては、噴霧熱乾燥法、熱風乾燥法、真空乾燥法、フリーズドライ法などの公知の乾燥方法によって乾燥させればよく、中でも噴霧熱乾燥法が好ましい。噴霧熱乾燥法は、熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて行なうのが好ましい。熱噴霧乾燥機（スプレードライヤー）を用いて造粒することにより、粒度分布をよりシャープにすることができるばかりか、丸く凝集してなる凝集粒子（2次粒子）を含むように調製することができる。

10

【0040】

焼成は、焼成炉にて、大気雰囲気下、酸素ガス雰囲気下、酸素分圧を調整した雰囲気下、或いは二酸化炭素ガス雰囲気下、或いはその他の雰囲気下において、50～200℃/hrの昇温速度で昇温し、800～950℃の温度（：焼成炉内の焼成物に熱電対を接触させた場合の温度を意味する。）で0.5～30時間保持するように焼成するのが好ましい。但し、ホウ素化合物と共に焼成する場合は、前述の焼成温度よりも低い温度域で焼成することができる。

焼成炉の種類は特に限定するものではない。例えばロータリーキルン、静置炉、その他の焼成炉を用いて焼成することができる。

20

【0041】

また、焼成時において、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を適宜調整するのが好ましい。例えば、混合原料の見掛け密度を調節したり、焼成容器開放面積に対する焼成原料充填高さを変えるなど焼成原料の充填量を調節したり、焼成容器の形状を変更したりすることで、雰囲気接触面積とマンガン酸リチウム原料充填体積との割合を調整することができる。

このように、焼成容器の形状、焼成容器の開口面積（開放面積）に対する焼成原料の充填量の割合などを調節することで、結晶子サイズを変化させることができるため、所定範囲に入るようにこれらを調整するのが好ましい。

【0042】

30

焼成後、必要に応じて水などの極性溶媒と接触させて洗浄し、その後、大気中雰囲気下で300～700℃に加熱して乾燥するようにしてもよい。

極性溶媒と接触させて、粉末中に含まれる不純物を離脱させることができる。例えば本LMO粉末と極性溶媒とを混合し攪拌してスラリーとし、得られたスラリーをろ過などによって固液分離して不純物を除去するようにすればよい。スラリーとは、極性溶媒中に本LMO粉末が分散した状態を意味する。

水洗時の液温に関しては、5～70℃であるのが好ましく、中でも10℃以上或いは60℃以下であるのがより一層好ましく、その中でも特に20℃以上或いは45℃以下であるのがより一層好ましい。水洗時の液温は高いほど、より一層の洗浄効果を得ることができるが、液温が70℃を超えると電池特性が悪化することが確認されている。この理由は、液温が高過ぎると、リチウム遷移金属酸化物中のリチウムがイオン交換水のプロトンとイオン交換してリチウムが抜けて高温特性が悪くなるためであると推定できる。

40

本LMO粉末と接触させる極性溶媒の量については、極性溶媒に対する本LMO粉末の質量比（「スラリー濃度」とも称する）が10～70wt%となるように調整するのが好ましく、中でも20wt%以上或いは60wt%以下、その中でも30wt%以上或いは50wt%以下となるように調整するのがより一層好ましい。極性溶媒の量が少なすぎると、SO₄などの不純物を溶出させることが困難となり、逆に多過ぎてもそれに見合った洗浄効果を得ることができないため不経済である。

水洗後の乾燥は、酸素を含有する雰囲気下で300～700℃に加熱して乾燥させるのが好ましい。

50

【0043】

また、必要に応じて、磁選すなわち磁石に磁着する不純物を本LMO粉末から除去する処理を行ってもよい。磁選を行うことによって短絡の原因となる不純物を除去することができる。

このような磁選は、本製造方法のいずれのタイミングで行ってもよい。例えば水洗工程後や、最後の解砕乃至粉碎後に行うのが好ましい。最後の解砕乃至粉碎後に行うことで、解砕機や粉碎機が破損して混入する鉄なども最終的に除去することができる。

磁選方法としては、乾燥した状態の本LMO粉末を磁石と接触させる乾式磁選法、本LMO粉末のスラリーを磁石と接触させる湿式磁選法のいずれでもよい。

磁選効率の観点からは、より分散した状態、言い換えれば凝集してない状態の本LMO粉末を磁石と接触させることができる点で、湿式磁選法の方が好ましい。

なお、水洗後に磁選を行う場合は、水洗工程と組み合わせることができる点で、湿式磁選法を選択するのが好ましい。逆に、最後の解砕乃至粉碎後に行う場合は、その後に乾燥させる必要がない点で、乾式磁選法を採用するのが好ましい。

【0044】

水洗工程と組み合わせて湿式磁選法を行う場合、水洗工程において本LMO粉末と極性溶媒とを混合攪拌してスラリーとし、磁選工程で得られたスラリーを湿式磁選器に投入して磁選し、その後ろ過することにより、水洗工程及び磁選工程で分離した不純物をまとめて本LMO粉末から分離除去することができる。

湿式磁選器の構造は任意である。例えばパイプ内にフィルター或いはフィン状の磁石を配設してなる構成を備えたような磁選器を例示することができる。

水洗工程において本LMO粉末と極性溶媒とを混合攪拌してスラリーとし、磁選工程で得られたスラリーを湿式磁選器に投入して磁選する場合、磁選に供するスラリーの供給速度は、磁選効率を高める観点から、0.2～3.0 m/secであるのが好ましく、中でも0.3 m/sec以上或いは2.0 m/sec以下、その中でも0.5 m/sec以上或いは1.5 m/sec以下とするのが好ましい。

【0045】

磁選に用いる磁石の磁力（：本LMO粉末と接触する場所の磁力）は、8000 G～17000 G（ガウス）であるのが好ましく、特に10000 G以上或いは17000 G以下であるのがさらに好ましく、中でも特に12000 G以上或いは17000 G以下であるのがさらに好ましい。磁石の磁力が弱過ぎると、磁選効果を得ることが難しくなる。一方、磁石の磁力が強過ぎると、必要な物も除去されるようになり回収率が低下してしまう。

【0046】

また、焼成後、必要に応じて熱処理を行うのが好ましい。しかし、必ずしも熱処理を行わなくてもよい。

熱処理は、大気雰囲気下若しくは大気よりも酸素分圧の高い雰囲気下において、例えば400℃を超えない低温で実施すればよく、水分除去の観点からすると200～300℃程度の低温での熱処理をするのが好ましい。

熱処理の温度とは、炉内の処理物に熱電対を接触させて測定される処理物の品温を意味する。

【0047】

焼成後若しくは熱処理後の解砕は、上述のように気流発生高速回転粉碎機などを用いて解砕するのが好ましい。気流発生高速回転粉碎機によって解砕すれば、粒子どうしが凝集していたり、焼結が弱かったりする部分を解砕することができ、しかも粒子に歪みが入るのを抑えることができる。

解砕手段を気流発生高速回転粉碎機に限定する訳ではないが、一例として、円盤回転型粉碎機として知られるピンミルは、ピンの付いた回転盤が回転することで、内部を負圧にして原料供給口より粉を吸い込む方式の解砕器であるため、微粉は比表面積が大きくて気流に乗りやすいためピンミルを通過する一方、粗大粒子はピンミルによってしっかり解砕

10

20

30

40

50

されるため、粒子間の凝集や弱い焼結部分をしっかりと解し、かつ粒子内に歪みが入るのを防止することができる。

ピンミルの回転数は4000rpm以上、特に5000～8000rpmにするのが好ましい。

また、分級は、凝集粉の粒度分布調整とともに異物除去という技術的意義があり、平均粒径(D50)1μm～75μmの範囲に分級するのが好ましい。

【0048】

(特性・用途)

本LMOは、リチウム電池の正極活物質として有効に利用することができる。

例えば、本LMOと、カーボンブラック等からなる導電材と、テフロン(登録商標)バインダー等からなる結着剤とを混合して正極合剤を製造することができる。そしてそのような正極合剤を正極に用い、例えば負極にはリチウムまたはカーボン等のリチウムを吸蔵・脱蔵できる材料を用い、非水系電解質には六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものをを用いてリチウム2次電池を構成することができる。但し、このような構成の電池に限定する意味ではない。

【0049】

(語句の説明)

本明細書において「X～Y」(X, Yは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」(Xは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはXより大きい」の意を包含し、「Y以下」(Yは任意の数字)と表現する場合、特にことわらない限り「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

【実施例】

【0050】

次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明について更に説明するが、本発明が以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0051】

<結晶子サイズ及び歪みの測定>

X線回折パターンの測定には、Cu-Kα線を用いたX線回折装置(ブルカー・エイクスエス株式会社製D8 ADVANCE)を使用した。ファンダメンタル法を用いたリートベルト法は、粉末X線回折等により得られた回折強度から、結晶の構造パラメータを精密化する方法である。結晶構造モデルを仮定し、その構造から計算により導かれるX線回折パターンと、実測されたX線回折パターンとができるだけ一致するように、その結晶構造の各種パラメータを精密化する手法である。

回折角2θ=10～120°の範囲より得られたX線回折パターンのピークについて解析用ソフトウェア(製品名「Topas Version 3」)を用いて解析することにより格子定数、結晶子サイズ及び歪みを求めた。

なお、結晶構造は、空間群Fd-3m(Origin Choice 2)の立方晶に帰属として、その8aサイトにLiが存在し、16dサイトにMn、Mnの置換元素(例えばMg、Mn、Al、Ti、Ni、Co、Mo、W、Nb、Ta、Re及びFeからなる群のうちの何れか1種類又は2種類以上)、さらには過剰なLi分xが存在し、32eサイトをOが占有していると仮定し、パラメータBeq.を1と固定し、酸素の分率座標を変数として、表に示す通り観測強度と計算強度の一致の程度を表す指標Rwp<10.0、GOF<2.0を目安に収束するまで繰り返し計算を行った。なお、結晶子サイズ及び歪みはガウス関数を用い、解析を行った。

【0052】

実施例及び比較例で得られたサンプル(粉体)について、ファンダメンタル法を用いたリートベルト法により、Rwp<10.0、GOF<2となることで結晶構造を同定した

後、格子定数、結晶子サイズ及び歪みを測定した。

【0053】

その他測定・リートベルト法解析に使用した機器仕様・条件等は以下の通りである。

Detector: PSD

Detector Type: VANTEC-1

High Voltage: 5585 V

Discr. Lower Level: 0.35 V

Discr. Window Width: 0.15 V

Grid Lower Level: 0.075 V

Grid Window Width: 0.524 V

Flood Field Correction: Disabled

Primary radius: 250 mm

Secondary radius: 250 mm

Receiving slit width: 0.1436626 mm

Divergence angle: 0.3°

Filament Length: 12 mm

Sample Length: 25 mm

Receiving Slit Length: 12 mm

Primary Solliers: 2.623°

Secondary Solliers: 2.623°

Lorentzian, 1/Cos: 0.004933548 Th

【0054】

<粒度分布>

サンプル（粉体）の粒度分布を次のようにして測定した。

レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器（日機装株式会社製「Microtrac ASVR」）を用い、サンプル（粉体）を水に投入し、40 mL/secの流速中、40 Wの超音波を6分間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「HRA (X100)」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD50、D10、D90、Dmax及びCS（比表面積）を求めた。

なお、測定の際の水溶性溶媒には60 µmのフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122～704.0 µm、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

【0055】

<比表面積（CS）増加率>

レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器（日機装株式会社製「Microtrac ASVR」）を用い、サンプル（粉体）を水（25℃、pH7）に投入し、40 mL/secの流速中、超音波強度40 Wの超音波を600秒（10分）間照射して超音波分散させた前後の粒度分布を、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「HRA (X100)」を用いて測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積増加率を算出した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には60 µmのフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122～704.0 µm、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

【0056】

<電池評価>

（電池の作製）

Li電池評価は以下の方法で行った。

【0057】

正極活物質8.80 gとアセチレンブラック（電気化学工業製）0.60 g及びNMP（N-メチルピロリドン）中にPVDF（キシダ化学製）12 wt%溶解した液5.0 gを

正確に計り取り、そこにNMPを5ml加え十分に混合し、ペーストを作製した。このペーストを集電体であるアルミ箔上にのせ、250 μ mのギャップに調整したアプリケーションで塗膜化し、120℃一昼夜真空乾燥した後、 ϕ 16mmで打ち抜き、4t/cm²でプレス厚密し、正極とした。電池作製直前に120℃で120min以上真空乾燥し、付着水分を除去し電池に組み込んだ。また、予め ϕ 16mmのアルミ箔の重さの平均値を求めておき、正極の重さからアルミ箔の重さを差し引き正極合材の重さを求め、また正極活物質とアセチレンブラック、PVDFの混合割合から正極活物質の含有量を求めた。

負極は ϕ 20mm×厚み1.0mmの金属Liとし、これらの材料を使用して電気化学評価用セルTOMCELL（登録商標）を作製した。

【0058】

10

電気化学用セルの構成については、耐有機電解液性のステンレス鋼製の下ボディ1の内側中央に、前記正極合材からなる正極3を配置した。この正極3の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ4を配置し、テフロンスペーサー5によりセパレータを固定した。更に、セパレータ上面には、下方に金属Liからなる負極6を配置し、負極端子を兼ねたスペーサー7を配置し、その上に上ボディ2を被せて螺子で締め付け、電池を密封した。

電解液は、ECとDMCを3：7体積混合したものを溶媒とし、これに溶質としてLiPF₆を1mol/L溶解させたものを用いた。

【0059】

20

（高温サイクル寿命特性評価）

上記のようにして準備した電気化学用セルを用いて下記に記述する方法で充放電試験し、高温サイクル寿命特性を求めた。

電池充放電する環境温度を45℃となるようにセットした環境試験機内にセルを入れ、充放電できるように準備し、セル温度が環境温度になるように4時間静置後、充放電範囲を3.0V～4.3Vとし、0.1Cで2サイクル充放電を行った後、充放電範囲3.0V～4.3Vで、1Cにて充放電サイクルを39回行い、40サイクル目は容量確認の為、充放電範囲3.0V～4.3Vで0.1Cにて充放電を行った。

40サイクル目の放電容量を、2サイクル目の放電容量で割り算して求めた数値の百分率（％）を、高温容量維持率（0.1C）として算出した。また、0.1Cを1.0Cに変更して同様なサイクル条件を行い、高温容量維持率（1.0C）を求めた。いずれも、比較例1の値を100とした時の相対値として表1に示した。

30

【0060】

（実施例1）

炭酸リチウム20.16g、電解二酸化マンガン（200℃-400℃加熱時のTG減量：3.0％）84.46g、酸化マグネシウム0.66gおよび水酸化アルミニウム4.76gを混合して混合原料を得た。

得られた混合原料を、焼成容器（アルミナ製のルツボ大きさ＝たて＊よこ＊たかさ＝10＊10＊5（cm））内に、開放面積と充填高さの比（開放面積cm²/充填高さcm）が100となるように充填した。この際の原料見掛け密度は1.1g/cm³であった。

そして、静置式電気炉を用いて、常温から焼成設定温度まで昇温速度＝150℃/hrで昇温し、焼成温度（保持温度）913℃で20時間保持し、その後、保持温度から600℃まで降温速度＝20℃/hrで降温させ、その後は常温まで自然冷却させた。なお、保持時間内の温度ばらつきは903℃～923℃の範囲内で制御した。

40

このように焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き5mmで篩分けした篩下品を市販のピンミル（榎野産業（株）製）で解砕し（解砕条件：回転数5000rpm）、目開き50 μ mの篩で分級し、篩下の粉末をスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）として回収した。

【0061】

（実施例2）

ピンミルの回転数を7000rpmに変更した以外は実施例1と同様にスピネル型リチ

50

ウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

【0062】

（実施例3）

実施例1と同様に焼成まで行い、焼成して得られた焼成塊を、乳鉢に入れて乳棒で解砕し、篩目開き5mmで篩分けした篩下品を市販のピンミル（榎野産業（株）製）で解砕し（解砕条件7000rpm）、目開き50μmの篩で分級し、篩下の粉末をスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末として回収した。

次に、得られたスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末35gとイオン交換水（pH5.8）1Lとを混合し、10分間攪拌してスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末のスラリーとした（スラリー濃度35質量%）。この時の液温は25℃であった。このスラリーを湿式磁選器（スラリーが接触する箇所の磁石の磁力：17000G）内に1.0m/secの速度で流通させた後、減圧ろ過した。

続いて、濾別したスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末を大気中で350℃（品温）に加熱して5時間、水蒸気排出速度1.0g/secで乾燥させた後、分級機によって分級を行い、325メッシュアンダーのスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

【0063】

（比較例1）

ピンミルの回転数を11000rpmに変更した以外は、実施例1と同様にスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物粉末（サンプル）を得た。

【0064】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
XRD	a軸長	(Å)	8.2133	8.2134	8.2020	8.2131
	結晶子サイズ	(nm)	311	313	299	236
	歪み(G ⁺ Strain)		0.0758	0.0793	0.0825	0.1214
粒度分布 (超音波6分)	D50	(μm)	13.16	12.56	13.11	11.07
	D10	(μm)	5.79	5.65	6.41	3.70
	D90	(μm)	27.33	25.48	23.79	22.11
	Dmax	(μm)	88.00	74.00	62.23	52.33
	CS	(m ² /cc)	0.576	0.598	0.554	0.827
CS(超音波分散10分後)/CS(超音波分散無)			1.06	1.04	1.05	1.14
CS増加率[%]			6.0%	4.2%	4.9%	13.8%
高温容量維持率比			102	102	102	100

【0065】

（考察）

これらの結果、結晶子サイズが250nm～350nmであり、歪みが0.085以下であって、しかも比表面積増加率が10.0%以下であれば、高温時における充放電の繰り返しに伴う出力の低下を防ぐことができることが分かった。

【0066】

なお、上記の実施例1～3は、一般式 $Li_{1+x}M_{2-x}O_4$ （但し、式中のMは、Mn、Mg及びAlであり、xは0.01～0.08である。）で表わされるスピネル型リチウムマンガン系複合酸化物であるが、Mg及びAlの量を変化させたサンプルについても同様の効果が得られることが確認されていることから、置換元素が変わっても上記実施例と同様の効果を得ることができると考えられる。よって、上記式中のMは、Mnを含み、かつMg、Al、Ti、Ni、Co、Mo、W、Nb、Ta、Re及びFeからなる群のうちの何れか1種類又は2種類以上であっても同様の効果を得ることができると考えられる。

【0067】

また、粒度分布及び比表面積（CS）増加率の測定に使用した機器の機種の違いに以下の機種を使用した場合でも、同様の結果が得られることを確認した。

粒度分布の測定に関しては、レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器（日機装株式会

10

20

30

40

50

社製「Microtrac SDC」)を用い、サンプル(粉体)を水(25℃、pH7)に投入し、90%の流速中、超音波強度40Wの超音波を6分間照射した後、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3300EXII」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD50、D10、D90、Dmax及びCS(比表面積)を求めた。この場合も、上記と同様の結果が得られることを確認した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には60μmのフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122~704.0μm、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

【0068】

比表面積(CS)増加率に関して言えば、レーザー回折粒度分布測定機用試料循環器(10
日機装株式会社製「Microtrac SDC」)を用い、サンプル(粉体)を水(25℃、pH7)に投入し、90%の流速中、超音波強度40Wの超音波を600秒(10分間)照射して超音波分散させた前後の粒度分布を、日機装株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3300EXII」を用いて測定し、HRAモード解析で得られた体積基準粒度分布のチャートから、超音波分散前後の比表面積を測定し、比表面積増加率を算出した。この場合でも、上記と同様の結果が得られることを確認した。

なお、測定の際の水溶性溶媒には60μmのフィルターを通した水を用い、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性条件を反射、測定レンジを0.122~704.0μm、測定時間を30秒とし、2回測定した平均値を測定値として用いた。

フロントページの続き

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 国際公開第2011/002074 (WO, A1)

特開平07-022020 (JP, A)

特開2010-219065 (JP, A)

特開2010-033786 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 25/00-99/00

H01M 4/00- 4/62

CAplus/REGISTRY (STN)