

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7048944号

(P7048944)

(45)発行日 令和4年4月6日(2022.4.6)

(24)登録日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G

53/00

A

H 0 1 M 4/505(2010.01)

H 0 1 M

4/505

H 0 1 M 4/525(2010.01)

H 0 1 M

4/525

請求項の数 10 (全26頁)

(21)出願番号 特願2018-543956(P2018-543956)
 (86)(22)出願日 平成29年10月5日(2017.10.5)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/036223
 (87)国際公開番号 WO2018/066633
 (87)国際公開日 平成30年4月12日(2018.4.12)
 審査請求日 令和2年8月7日(2020.8.7)
 (31)優先権主張番号 特願2016-199187(P2016-199187)
 (32)優先日 平成28年10月7日(2016.10.7)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (73)特許権者 592197418
 株式会社田中化学研究所
 福井県福井市白方町45字砂浜割5番1
 0
 (73)特許権者 000004237
 日本電気株式会社
 東京都港区芝五丁目7番1号
 (74)代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72)発明者 田淵 光春
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国
 立研究開発法人産業技術総合研究所 関
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタン及び／又はゲルマニウム置換リチウムマンガン系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】

一般式(1): $Li_{1+x}(M^1_y M^2_z Mn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ (1)

[式中、 M^1 はFe及びNiを示す。 M^2 はTi及び／又はGeを示す。 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 1/3$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を示す。]

で表され、且つ、

単斜晶層状岩塩型構造又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含むリチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項2】

前記一般式(1)において、 M^1 で示されるFe及びNiの割合は、 M^1 元素の総量を100重量%として、Feが10～90重量%、残りがNiである、請求項1に記載のリチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項3】

単斜晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる、請求項1又は2に記載のリチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法であって、

(1) マンガン化合物、鉄化合物及びニッケル化合物を含む混合物を、アルカリ性として沈殿物を形成する工程、

(2) 工程1で得られた沈殿物に湿式酸化処理を施して熟成させる工程、

(3) 工程2で得られた熟成物を、リチウム化合物を含む原料化合物の共存下に、加熱する工程

をこの順に備える、製造方法。

【請求項5】

前記工程1における混合物が、さらに、チタン化合物を含む、請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】

前記工程3における原料化合物が、さらに、ゲルマニウム化合物を含む、請求項4又は5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記工程3が、前記工程2で得られた熟成物と、前記原料化合物と混合した後に加熱する工程である、請求項4～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

前記工程3における加熱が、大気中で加熱した後に、大気中又は不活性雰囲気下で再度加熱する工程である、請求項4～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】

請求項1～3のいずれかに記載のリチウムマンガン系複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項10】

請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を構成要素とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チタン及び／又はゲルマニウム置換リチウムマンガン系複合酸化物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、我が国において、携帯電話、スマートフォン、ノートパソコン、タブレット型パソコン等のポータブル機器に搭載されている二次電池のほとんどは、リチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池は、今後、電気自動車、電力負荷平準化システム等の大型電池としても実用化されつつあり、その重要性はますます高まっている。

【0003】

現在、リチウムイオン二次電池においては、正極材料としてはリチウム含有遷移金属酸化物、負極材料としては黒鉛等の炭素材料が使用されている。特に、正極材料において可逆的に脱離（充電に相当）、挿入（放電に相当）するリチウムイオン量が電池の容量を決定づけ、脱離及び挿入時の電圧が電池の作動電圧を決定づけるために、電池の容量及び動作電圧は正極によって決定づけられる。さらに、電池の構成部材コストは正極活物質が最も高く、正極材料の選択はリチウムイオン二次電池の開発において最も重要である。

【0004】

このため、リチウムイオン二次電池の用途拡大及び大型化に伴い、正極材料の一層の需要増加が予想される。しかしながら、正極材料として通常使用されるコバルト酸リチウムは、希少金属であるコバルトを多量に含むために、リチウムイオン二次電池の素材コストを上昇させる要因の一つとなっている。さらに、現在コバルト資源の約20%が電池産業に用いられていることを考慮すれば、 LiCoO_2 からなる正極材料のみでは今後の需要拡大に対応することは困難と考えられる。このため、特に、自動車用途等の大型リチウムイオン二次電池に用いるためには、資源的に豊富な元素を用いた酸化物正極材料が求められている。

【0005】

現在、より安価で資源的に制約の少ない正極材料として、本発明者らは、リチウムマンガン酸化物 (Li_2MnO_3) とリチウムフェライトとからなる層状岩塩型構造の固溶体 ($\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1/3$, $0 < y < 1$))、以下「鉄含有 Li_2MnO_3 」と言うこともある

10

20

30

40

50

）が、室温での充放電試験においてはリチウムコバルト酸化物並の4V近い平均放電電圧を有することを見出している（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

また、本発明者らは、鉄とともに資源的に豊富なニッケルを含有するリチウムマンガン酸化物（鉄及びニッケル含有 Li_2MnO_3 等）が、4V領域のサイクル劣化を著しく改善できることを見出している（例えば、特許文献2参照）。

【0007】

さらに、本発明者らは、鉄とともに資源的に豊富で安価なチタンを含有するリチウムマンガン酸化物（チタン含有 Li_2MnO_3 、鉄及びチタン含有 Li_2MnO_3 等）が、高容量を示し、特に、特定の化学組成、遷移金属イオン分布において、室温における高電流密度下での放電特性や低温での放電特性に優れることを見出している（例えば、特許文献3参照）。

【0008】

以上の通り、リチウムコバルト系正極材料に代わり得るリチウムマンガン系正極材料について種々の報告がなされているが、より一層の充放電特性改善が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2002-068748号公報

特開2003-048718号公報

特開2008-063211号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献1～2のリチウムマンガン系複合酸化物を使用した場合には、充放電を繰り返すことにより、層状岩塩型構造の結晶相から徐々にスピネル型構造の結晶相又はリチウム過剰結晶相に変化するために、それぞれ放電時3.5V付近で急激な電位低下が見られ、放電時2.2V付近で付加的な容量の出現が見られる。工業的には、100サイクルや1000サイクル経過後であっても充放電曲線形状を維持できることが好ましいが、この手法ではそれ以前に充放電特性の低下が見られる。このため、特許文献1～2のリチウムマンガン系複合酸化物は、これら2種類の結晶構造転移によって充放電曲線形状が著しく変化し、充放電サイクル時の充放電曲線の相似性が維持できないために実用上好ましくない。

【0011】

また、特許文献3のリチウムマンガン系複合酸化物は、放電電圧が低く、充放電曲線ヒステリシスも大きくなってしまう。

【0012】

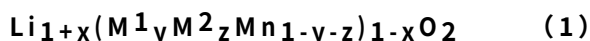
本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、資源的な制約が少なく安価な元素を使用するとともに、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、高い容量を有し、高い放電電圧を有し、且つ、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持するために長期間のサイクル特性に優れる新規な材料を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、特定量の鉄及び／又はニッケルを含む Li_2MnO_3 型複合酸化物に、さらに、特定量のチタン及び／又はゲルマニウムを固溶させた複合酸化物は、資源的な制約が少なく安価な元素を使用していると同時に、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、高い容量を有し、高い放電電圧を有し、且つ、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持するために長期間のサイクル特性に優れることを見出した。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成した。即ち、本発明は、以下の構成を包含する。

項1．一般式（1）：



[式中、 M^1 はFe及び／又はNiを示す。 M^2 はTi及び／又はGeを示す。 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 1/3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を示す。]

で表され、且つ、

単斜晶層状岩塩型構造又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含むリチウムマンガン系複合酸化物。

項2．前記一般式(1)において、 M^1 がNiを含有する、項1に記載のリチウムマンガン系複合酸化物。

項3．単斜晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる、項1又は2に記載のリチウムマンガン系複合酸化物。

項4．項1～3のいずれかに記載のリチウムマンガン系複合酸化物の製造方法であって、
(1) マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む混合物を、アルカリ性として沈殿物を形成する工程、

(2) 工程1で得られた沈殿物に湿式酸化処理を施して熟成させる工程、

(3) 工程2で得られた熟成物を、リチウム化合物を含む原料化合物の共存下に、加熱する工程

をこの順に備える、製造方法。

項5．前記工程1における混合物が、さらに、チタン化合物を含む、項4に記載の製造方法。

項6．前記工程3における原料化合物が、さらに、ゲルマニウム化合物を含む、項4又は5に記載の製造方法。

項7．前記工程3が、前記工程2で得られた熟成物と、前記原料化合物と混合した後に加熱する工程である、項4～6のいずれかに記載の製造方法。

項8．前記工程3における加熱が、大気中で加熱した後に、大気中又は不活性雰囲気下で再度加熱する工程である、項4～7のいずれかに記載の製造方法。

項9．項1～3のいずれかに記載のリチウムマンガン系複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極材料。

項10．項9に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を構成要素とするリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、資源的な制約が少なく安価な元素を使用しつつ、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、高い容量を有し、高い放電電圧を有し、且つ、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持するために長期間のサイクル特性に優れた新規な材料を提供することができる。

【0015】

特に、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、高電位までの充電時においても化学的に安定であるため、長期サイクル時においても優れた充放電特性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1で得られた試料の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを示す。

【図2】実施例1で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図3】比較例1で得られた試料の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを示す。

【図4】比較例1で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図5】実施例2で得られた試料の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを示す。

【図6】実施例2で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図7】比較例2で得られた試料の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを示す。

10

20

30

40

50

【図 8】比較例 2 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図 9】実施例 3 で得られた試料の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを示す。

【図 10】実施例 3 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図 11】比較例 3 で得られた試料の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを示す。

【図 12】比較例 3 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図 13】実施例 4 で得られた試料の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを示す。

【図 14】実施例 4 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図 15】比較例 4 で得られた試料の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを示す。

【図 16】比較例 4 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【図 17】実施例 5 で得られた試料の実測 (+) 及び計算 (実線) X 線回折パターンを示す。

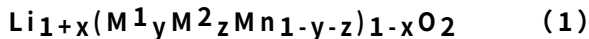
【図 18】実施例 5 で得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池の充放電曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

1. リチウムマンガン系複合酸化物

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、一般式 (1) :



【式中、 M^1 は Fe 及び / 又は Ni を示す。 M^2 は Ti 及び / 又は Ge を示す。 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 1/3$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を示す。】

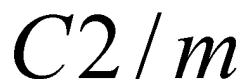
で表される化合物であって、岩塩型構造を基本として、単斜晶層状岩塩型構造又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含んでいる。

【0018】

単斜晶層状岩塩型構造は、空間群 :

【0019】

【数 1】



【0020】

で帰属させることができる結晶相であり、具体的には、容量及びサイクル特性の観点から、 Li_2MnO_3 に類似する単位胞を有する結晶相のみからなる Li_2MnO_3 型単斜晶層状岩塩型構造の結晶相であることが好ましい。

【0021】

一方、六方晶層状岩塩型構造は、空間群 :

【0022】

【数 2】



【0023】

で帰属させることができる結晶相であり、具体的には、容量及びサイクル特性の観点から

、 LiNiO_2 に類似する単位胞を有する結晶相のみからなる LiNiO_2 型六方晶層状岩塩型構造の結晶相であることが好ましい。

【0024】

本発明のリチウムマンガ系複合酸化物は、上記の単斜晶層状岩塩型構造及び六方晶層状岩塩型構造の結晶相のうち、一方のみを有していてもよいし、双方を有していてもよい。いずれの場合においても、本発明のリチウムマンガ系複合酸化物は、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、高い容量を有し、高い放電電圧を有し、且つ、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持できるために長期間のサイクル特性に優れた材料である。

【0025】

本発明のリチウムマンガ系複合酸化物が、上記の単斜晶層状岩塩型構造及び六方晶層状岩塩型構造の結晶相の双方を有する場合、各結晶相の割合は特に制限されず、通常、層状岩塩型構造の結晶相の総量を100重量%として、単斜晶層状岩塩型構造の結晶相は1~99重量%（特に5~95重量%、さらに10~90重量%）、六方晶層状岩塩型構造の結晶相は1~99重量%（特に5~95重量%、さらに10~90重量%）が好ましい。

【0026】

一方、本発明のリチウムマンガ系複合酸化物は、上記の単斜晶層状岩塩型構造又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相を含んでいればよく、陽イオン分布の異なる他の岩塩型構造（例えば、立方晶岩塩型構造等）の結晶相を含む混合相であってもよい。また、本発明のリチウムマンガ系複合酸化物が、上記の単斜晶層状岩塩型構造及び／又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる材料であってもよい。

【0027】

後述する本発明の製造方法によれば、得られるリチウムマンガ系複合酸化物は、上記の単斜晶層状岩塩型構造及び／又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相のみからなる材料が形成されやすいが、例えば、600℃以下の低温で合成する場合には、立方晶岩塩型構造の結晶相が含まれることがある。この立方晶岩塩型構造の結晶相も、優れた充放電特性を発揮する結晶構造であるため、この結晶構造を有していても何ら差し支えない。

【0028】

ただし、本発明においては、単斜晶層状岩塩型構造及び六方晶層状岩塩型構造の結晶相を有することにより、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、高い容量を有し、高い放電電圧を有し、且つ、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持できるために長期間のサイクル特性に優れた材料であることから、単斜晶層状岩塩型構造及び六方晶層状岩塩型構造の結晶相の存在割合は高いことが好ましい。このような観点から、本発明のリチウムマンガ系複合酸化物が、陽イオン分布の異なる他の岩塩型構造（立方晶岩塩型構造等）を有する場合、層状岩塩型構造の結晶相との割合は、通常、本発明のリチウムマンガ系複合酸化物の総量を100重量%として、層状岩塩型構造の結晶相は1~99重量%（特に10~95重量%、さらに50~90重量%）、他の岩塩型構造（立方晶岩塩型構造等）の結晶相は1~99重量%（特に5~90重量%、さらに10~50重量%）が好ましい。

【0029】

本発明のリチウムマンガ系複合酸化物は、上記した一般式（1）で表されるとおり、Li、Mn及び M^2 を必須の元素として含んでおり、さらに、必要に応じて M^1 を固溶させている。

【0030】

本発明のリチウムマンガ系複合酸化物が M^1 を含んでいる場合（ M^1 を固溶させている場合）、固溶させる M^1 イオン量（ y 値； $M^1/(M^1+M^2+Mn)$ ）は、Liイオン以外の金属イオンの総量の40%以下（ $0 < y \leq 0.4$ ）、好ましくは5~35%（ $0.05 \leq y \leq 0.35$ ）、より好ましくは10~30%（ $0.1 \leq y \leq 0.3$ ）である。 M^1 イオンの固溶量（ y 値）が過剰となる場合には、相対的にMn量が少なくなることから、組成式当たりのリチウム含有量が低下するため、充放電容量が著しく低下する。一方、 M^1 イオンの固溶量（ y 値）の下限値を上記範囲とすることで、放電電位をより上昇させ、ヒステリシスをより低減することができる。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物がM¹を含んでいる場合（M¹を固溶させている場合）、Li、Mn等を置換する形で、層状岩塩型構造中に存在していると思われるが、Fe及びNiの片方のみを含んでいてもよいし、Fe及びNiの双方を含んでいてもよい。より詳細には、NiよりもFeのほうが安価ではあるが、Niのほうが酸化還元電位が高いために放電電圧を高くしやすいため、高電位が求められる用途（自動車用途等の大型リチウムイオン二次電池等）には適している。このため、Fe及びNiの使用量については、用途に応じて適宜設定することが好ましい。例えば、Fe及びNiの双方を含む場合、M¹元素の総量を100重量%として、Feは10～90重量%（特に30～70重量%、さらに40～60重量%）が好ましい。なお、Niの使用量は、Feの使用量との合計が100重量%となるように設定される。

10

【0032】

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物中に固溶させるM²イオン量（z値； $M^2/(M^1+M^2+Mn)$ ）は、Liイオン以外の金属イオンの総量の30%以下（ $0 < z \leq 0.3$ ）、好ましくは1～25%（ $0.01 \leq z \leq 0.25$ ）である。なお、M²としてTiを使用する場合は、M²イオン量は10～25%（ $0.10 \leq z \leq 0.25$ ）が好ましく、Geを使用する場合は、M²イオン量は1～10%（ $0.01 \leq z \leq 0.10$ ）が好ましい。また、M²としてTi及びGeの双方を使用する場合は、その割合に応じて適宜設定することが好ましい。M²イオンの固溶量（z値）が過剰となる場合には、M²イオンの電気化学的活性度の低さから充放電容量が著しく低下する。一方、M²イオンの固溶量（z値）が少なすぎると充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持しにくいために長期間充放電サイクルを行った場合のサイクル特性に劣る。

20

【0033】

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物におけるM²もM¹と同様に、Li、Mn等を置換する形で、層状岩塩型構造中に存在していると思われるが、Ti及びGeの片方のみを含んでいてもよいし、Ti及びGeの双方を含んでいてもよい。より詳細には、GeよりもTiのほうが安価ではあるが、Geは少ない元素量で優れた効果を発揮することができるためGeを使用した場合には原料の使用量を低減することもできる。このため、Ti及びGeの使用量については、用途に応じて適宜設定することが好ましい。例えば、Ti及びGeの双方を含む場合、M²元素の総量を100重量%として、Tiは10～90重量%（特に30～70重量%、さらに40～60重量%）が好ましい。なお、Geの使用量は、Tiの使用量との合計が100重量%となるように設定される。

30

【0034】

本発明リチウムマンガン系複合酸化物に固溶させるM¹とM²の合計量（y+z）は、前記一般式（1）において、70%以下（ $0 < y+z \leq 0.7$ ）が好ましく、10～60%（ $0.1 \leq y+z \leq 0.6$ ）がより好ましく、20～50%（ $0.2 \leq y+z \leq 0.5$ ）がさらに好ましく、25～45%（ $0.25 \leq y+z \leq 0.45$ ）が特に好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池用正極材料に用いた場合に、容量をより高くし、放電電圧をより高くし、充放電サイクル時の充放電曲線形状の相似性を維持しやすくするために長期間のサイクル特性をより優れたものとしてすることができる。

【0035】

また、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物において、単斜晶層状岩塩型構造又は六方晶層状岩塩型構造の結晶相を保つことができる限り、Liイオン量（x）は、遷移金属の平均価数によって0と1/3の間の値をとることができる。通常、0.100～0.300が好ましく、0.200～0.280がより好ましく、0.230～0.270がさらに好ましい。

40

【0036】

さらに、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、充放電特性に重大な影響を及ぼさない範囲の水酸化リチウム、炭酸リチウム、鉄化合物、ニッケル化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、これらの化合物の水和物；リチウム、鉄、ニッケル、チタン及びゲルマニウムの2種以上を含む複合金属化合物等の不純物相を含んでいてもよい。単斜晶層状岩塩型構造、六方晶層状岩塩型構造及び陽イオン分布の異なる他の岩塩型構造（立方晶岩塩型構造等）の結晶相以外の不純物相の量については、本発明の効果を

50

損なわない範囲とすることができ、例えば、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物中に0～10重量%が好ましく、0～5重量%がより好ましい。

【0037】

以上のような条件を満たす本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、長期の充放電サイクル時においても、充放電曲線形状の相似性を維持することができ、層状岩塩型構造の結晶相からスピネル型構造の結晶相への相転移に基づく放電時3.5 V付近での急激な電位低下と、層状岩塩型構造の結晶相からリチウム過剰結晶相への相転移に基づく放電時2.2 V付近での付加的な容量の出現とをいずれも抑制できるため、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、高容量及び高い放電電圧を有するのみならず、長期間の充放電サイクル時においても優れたサイクル特性を有する。このため、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、小型民生用リチウムイオン二次電池のみならず車載用等の大型リチウムイオン二次電池用正極材料として極めて有用である。

【0038】

2. リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、通常の複合酸化物の合成法を用いて合成することができる。具体的には、共沈－焼成法、共沈－水熱－焼成法、固相反応法等により合成することが可能である。特に優れた充放電特性を有する複合酸化物を容易に製造できる観点から、共沈－焼成法を採用することが好ましい。

【0039】

例えば、共沈－焼成法を採用する場合は、例えば、

(1) マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と必要に応じてチタン化合物とを含む混合物を、アルカリ性として沈殿物を形成する工程（以下、工程1と言うこともある）、

(2) 工程1で得られた沈殿物に湿式酸化処理を施して熟成させる工程（以下、工程2と言うこともある）、

(3) 工程2で得られた熟成物を、リチウム化合物及び必要に応じてゲルマニウム化合物を含む原料化合物の共存下に、加熱する工程（以下、工程3と言うこともある）をこの順に備える製造方法により、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

【0040】

(2-1) 工程1

工程1では、マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む混合物を、アルカリ性として沈殿物を形成する。具体的には、マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む混合物の溶液からアルカリ性として沈殿物を形成することが簡便である。

【0041】

なお、最終的に得ようとする本発明のリチウムマンガン系複合酸化物において、Ti元素を含んでいる場合は、マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、チタン化合物とを含む混合物を、アルカリ性として沈殿物を形成する工程とすることが好ましい。具体的には、マンガン化合物と、鉄化合物及びニッケル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、チタン化合物とを含む混合物の溶液をアルカリに加えて沈殿物を形成することが簡便である。

【0042】

マンガン化合物、鉄化合物、ニッケル化合物及びチタン化合物としては、これらの化合物を含む混合水溶液を形成できる成分が好ましい。水溶性の化合物を用いることが好ましい。このような水溶性化合物の具体例としては、例えば、マンガン、鉄、ニッケル又はチタンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩等の水溶性塩；水酸化物等を挙げることができる。また、チタン酸マンガン、チタン酸ニッケル、亜マンガン酸ニッケル、マンガン酸鉄等の複数の金属種を含む化合物を使用することもできる。マンガン化合物としては、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸塩もリチウムイオン以外の金属分布の均一化

10

20

30

40

50

を図ることができ、充放電特性をより改善することができる。これらの水溶性化合物は、無水物及び水和物のいずれも採用し得る。また、マンガン、鉄、ニッケル又はチタンの酸化物、金属等の非水溶性化合物であっても、例えば、硫酸、塩酸等の酸を用いて溶解させて水溶液として用いることが可能である。これらの各原料化合物は、各金属源について、それぞれ単独で使用することもでき、2種以上を組合せて使用することもできる。

【0043】

マンガン化合物、鉄化合物、ニッケル化合物及びチタン化合物の混合割合は、目的とする本発明のリチウムマンガン系複合酸化物における各元素比と同様の元素比とし得る。

【0044】

混合水溶液とする場合の各化合物の濃度については、特に限定的ではなく、均一な混合水溶液を形成でき、且つ円滑に共沈物を形成できるように適宜決めることができる。通常、マンガン化合物、鉄化合物、ニッケル化合物及びチタン化合物の合計濃度は、0.01~5mol/L、特に0.1~2mol/Lが好ましい。

【0045】

混合水溶液とする場合の溶媒としては、水を単独で用いる他、メタノール、エタノール等の水溶性アルコールを含む水-アルコール混合溶媒を用いることもできる。水-アルコール混合溶媒を用いることにより、アルコールが不凍液として働き、0℃を下回る温度での沈殿生成が可能となる。低温での沈殿物形成を行うことにより、M¹元素としてFeを含む場合の沈殿形成時に発生しやすいリチウムフェライト、マンガンフェライト等の不純物の生成をより抑制する、すなわちより遷移金属分布の均一な共沈物を得ることができる。また、水のみでは沈殿物が形成しにくい過マンガン酸カリウム等のマンガン源も採用できるように原料の選択の幅がより広がる。アルコールの使用量は、目的とする沈殿生成温度等に応じて適宜決めることができ、通常、水100重量部に対して、50重量部以下（例えば10~50重量部）の使用量とすることが適当である。

【0046】

前記混合物（特に前記混合水溶液）をアルカリ性とすることで、沈殿物（共沈物）を生成させることができる。良好な沈殿物を形成する条件は、前記混合物（特に前記混合水溶液）に含まれる各化合物の種類、濃度等によって異なるので一概に規定出来ないが、通常、pH8以上（例えばpH8~14）が好ましく、pH11以上（例えばpH11~14）がより好ましい。

【0047】

前記混合物（特に前記混合水溶液）をアルカリ性にする方法については、特に限定はなく、通常は、均一な沈殿物の形成のために、アルカリを含む水溶液に前記混合物（特に前記混合水溶液）を添加する方法によっても沈殿物（共沈物）を形成することができる。また前記混合水溶液にアルカリ又はアルカリを含む水溶液を添加することによっても沈殿を得ることができる。

【0048】

前記混合物（特に前記混合水溶液）をアルカリ性にするために用いるアルカリとしては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア等を用いることができる。これらのアルカリを水溶液として用いる場合には、例えば、濃度が0.1~20mol/L、特に0.3~10mol/Lの水溶液として用いることができる。また、アルカリは、上記した金属化合物の混合水溶液と同様に、水溶性アルコールを含む水-アルコール混合溶媒に溶解することもできる。

【0049】

沈殿生成の際には、前記混合物（特に前記混合水溶液）の温度を、通常、-50~50℃、特に-20~30℃とすることにより、M¹としてFeを含む場合に反応時の中和熱発生に伴うスピネルフェライトの生成がより抑制され、また、微細且つ均質な沈殿物（共沈物）が形成されやすくなるために後述のリチウム化合物との反応性をより高め、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物を合成しやすくなる。また、本工程で良好に沈殿物（共沈物）を形成させるためには、中和熱の発生をより抑制するため、アルカリに対して、前記混合物（特

に前記混合水溶液)を少なくとも数時間かけて徐々に滴下していく方法が好ましい。この際の反応時間は長ければ長いほどよいが、実際には、1時間～1日、特に2～12時間が好ましい。

【0050】

(2-2) 工程2

上記工程1で沈殿物(共沈物)を形成した後は、沈殿物(共沈物)を湿式酸化により熟成する。具体的には、工程2では、工程1で得られた沈殿物(共沈物)に湿式酸化処理を施して熟成させる。より詳細には、上記工程1で得られた沈殿物(共沈物)を含むアルカリ水溶液に、コンプレッサー、酸素ガス発生器等で、酸素を含む気体を吹き込んでバブリング処理することにより熟成させることができる。

10

【0051】

吹き込む気体には、一定量の酸素を含むことが好ましい。具体的には、吹き込むガスの10～100体積%の酸素を含むことが好ましい。このような吹き込む気体としては、例えば、空気、酸素等が挙げられ、酸素が好ましい。

【0052】

熟成温度は特に制限されず、沈殿物(共沈物)の湿式酸化処理を行い得る温度が好ましい。通常、0～150℃が好ましく、10～100℃がより好ましい。また、熟成時間も特に制限されず、沈殿物(共沈物)の湿式酸化処理を行い得る時間が好ましい。この熟成時間は長ければ長いほどよいが、実際には、0.5～7日が好ましく、2～4日がより好ましい。

【0053】

得られた沈殿を必要に応じて蒸留水等で洗浄して、過剰のアルカリ成分、残留原料等を除去し、濾別することによって、沈殿を精製することも可能である。

20

【0054】

(2-3) 工程3

次いで、工程3では、工程2で得られた熟成物を、リチウム化合物を含む原料化合物の共存下に、加熱する。具体的には、工程2で得られた熟成物と、リチウム化合物を含む原料化合物とを含有する水溶液を、必要に応じてスラリーを形成して乾燥及び粉碎後、加熱(特に焼成)することが好ましい。

【0055】

使用する水溶液における、上記工程2で得られた熟成物の含有量は、通常、水1 Lあたり100～3000gが好ましく、500～2000gがより好ましい。

30

【0056】

リチウム化合物としては、例えば、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム等の水溶性リチウム塩;炭酸リチウム等を用いることができる。これらのリチウム化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。また、リチウム化合物としては、無水物及び水和物のいずれも採用し得る。特に、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物がGeを含む場合には、リチウム化合物として水酸化リチウムを用いれば、非水溶性ゲルマニウム化合物を溶解しやすくすることができるため好ましい。

【0057】

リチウム化合物の使用量は、上記工程2で得られた熟成物と、後述のゲルマニウム化合物との合計量を基準とし、 $Li/(M^1+M^2)=1\sim 5$ が好ましく、1.5～3がより好ましい。

40

【0058】

また、水溶液中のリチウム化合物の濃度は、通常、0.1～10mol/Lが好ましく、1～8mol/Lがより好ましい。

【0059】

また、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物がGeを含む場合には、原料化合物としてゲルマニウム化合物を使用することが好ましい。

【0060】

ゲルマニウム化合物としては、塩化ゲルマニウム、ヨウ化ゲルマニウム等の水溶性ゲルマ

50

ニウム化合物；酸化ゲルマニウム、金属ゲルマニウム等の非水溶性ゲルマニウム化合物等が挙げられる。非水溶性ゲルマニウム化合物を使用する場合は、ゲルマニウムが両性元素であることを活かし、酸又は前記したアルカリ等でゲルマニウム化合物を溶解させることにより、工程2で得た熟成物との反応性を向上させることが好ましい。なお、リチウム化合物として水酸化リチウムを使用する場合には、別途酸又はアルカリを使用せずとも、非水溶性ゲルマニウム化合物を溶解させることが可能である。

【0061】

加熱後に洗浄処理を行う場合は、ゲルマニウムは洗い流される量が多いので、ゲルマニウム化合物の添加量（仕込み量）は得ようとする複合酸化物中の含有量より多くすることが好ましい。このような観点から、ゲルマニウム化合物の使用量は、上記工程2で得られた熟成物と、ゲルマニウム化合物との合計量を基準とし、 $Ge/(M1+M2)=0.01\sim0.5$ が好ましく、 $0.1\sim0.4$ がより好ましい。

10

【0062】

また、水溶液中のゲルマニウム化合物の濃度は、通常、 $0.05\sim1.0\text{mol/L}$ が好ましく、 $0.1\sim0.7\text{mol/L}$ がより好ましい。

【0063】

工程2で得た熟成物と、リチウム化合物及び必要に応じてジルコニウム化合物との混合方法は特に制限されない。例えば、水溶性リチウム化合物の水溶液に、工程2で得た熟成物を添加し、攪拌して分散させた後に、別途作製した水溶性ゲルマニウム化合物の水溶液又は非水溶性ゲルマニウム化合物のアルカリ溶液を添加し、よく攪拌した後に、必要に応じて乾燥及び粉碎することが好ましい。

20

【0064】

攪拌は、通常の方法を採用することができ、例えば、ミキサー、V型混合機、W型混合機、リボン混合機等の公知の混合機で攪拌することが好ましい。

【0065】

乾燥する場合、乾燥条件は特に制限されない。乾燥温度は、例えば、 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $30\sim80^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、乾燥時間は、例えば、1時間～5日が好ましく、12時間～3日がより好ましい。

【0066】

後の加熱処理の際に反応性を向上させるために、粉碎することが好ましい。粉碎の程度については、粗大粒子が含まれず、混合物が均一な色調となっていることが好ましい。粉碎する場合、通常の方法を採用することができ、例えば、振動ミル、ボールミル、ジェットミル等で粉碎することができる。また、粉碎を2回以上繰り返すこともできる。また、加熱処理は、加熱温度を段階的に上げて実施することもできる。

30

【0067】

加熱処理は、通常、密閉容器（電気炉等）中で行うことが好ましい。

【0068】

加熱条件は特に限定されるものではないが、充放電サイクル特性をより安定化させるために、最終加熱温度を 750°C 以上とすることが好ましい。また、加熱温度は、リチウムが揮発しにくいように、 1000°C 以下が好ましい。最終加熱温度は、特に、 $800\sim950^{\circ}\text{C}$ が好ましい。この範囲で加熱（特に焼成）することにより、より短時間の焼成で、高い容量及びより高い放電電圧を有するのみならず、長期間の充放電サイクル時においてもより優れたサイクル特性を有するリチウムマンガン系複合酸化物を得やすい。

40

【0069】

加熱雰囲気（特に焼成雰囲気）も特に制限されない。最終加熱雰囲気を窒素、アルゴン等の不活性雰囲気又は還元性雰囲気とする場合は、試料の分解を抑制するため、あらかじめ、大気中、 $500\sim750^{\circ}\text{C}$ （特に $550\sim700^{\circ}\text{C}$ ）の低温で加熱（特に焼成）してから、不活性雰囲気又は還元性雰囲気での最終加熱（特に最終焼成）を行うことが好ましい。また、最終加熱雰囲気を大気中とする場合であっても、Li含有量、粉体特性等の制御をより精密に行うために、2段階の加熱（特に焼成）を行うこともできる。なお、最終加熱雰囲気を

50

還元性雰囲気とする場合は、例えば、不活性雰囲気下において、有機物、炭素粉末等の存在下に焼成することによって、還元性雰囲気下における加熱処理（特に焼成）が可能である。

【0070】

有機物としては、特に限定はなく、上記加熱温度（特に焼成温度）において分解して還元性雰囲気とすることができる炭素含有化合物が好ましい。特に、水溶性の有機物を用いる場合には、水溶液状態でリチウムマンガン系複合酸化物粉末と分散混合できるので有利である。このような有機物の具体例としては、例えば、ショ糖、ブドウ糖、デンプン、酢酸、クエン酸、シュウ酸、安息香酸、アミノ酢酸等を挙げることができる。

【0071】

炭素粉末としては、例えば、有機物の熱分解によって得られた炭素粉末、例えば、黒鉛、アセチレンブラック等を用いることができる。

【0072】

上記した有機物及び炭素粉末は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0073】

有機物及び炭素粉末よりなる群から選ばれた少なくとも一種の成分の使用量は、リチウムマンガン系複合酸化物に対して、炭素のモル量換算で0.001～5倍モルが好ましく、0.01～1倍モルがより好ましい。水溶液として用いる場合には有機物等の濃度は、上記した使用量の範囲となるように適宜決めることができる。

【0074】

加熱時間も特に制限されない。より詳細には、最終加熱温度における保持時間は10分～24時間が好ましく、30分～12時間がより好ましい。また、2段階の加熱処理を行う場合、1段階目の加熱温度における保持時間は10分～24時間（特に30分～12時間）が好ましく、2段階目の最終加熱温度における保持時間は10分～24時間（特に30分～12時間）が好ましい。

【0075】

上記した方法で本発明のリチウムマンガン系複合酸化物を得た後、必要に応じて、過剰のリチウム化合物を除去するために、得られた焼成物を水洗処理、溶媒洗浄処理等に供することができる。その後、濾過を行い、例えば、80℃以上、好ましくは100℃以上で加熱乾燥することもできる。

【0076】

さらに、必要に応じて、この加熱乾燥物を粉砕し、リチウム化合物及び有機物を加えて加熱（特に焼成）し、洗浄し、乾燥するという一連の操作を繰り返し行うことにより、リチウムマンガン系複合酸化物の優れた特性をより一層改善することもできる。

【0077】

3. リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムマンガン系複合酸化物を用いるリチウムイオン二次電池は、公知の手法により製造することができる。例えば、正極材料として、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物を使用し、負極材料として、公知の金属リチウム、炭素系材料（活性炭、黒鉛等）、ケイ素、酸化ケイ素、Si-SiO系材料、リチウムチタン酸化物等を使用し、電解液として、公知のエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の1種以上からなる溶媒に過塩素酸リチウム、LiPF₆等のリチウム塩を溶解させた溶液（有機電解液）、無機固体電解質（Li₂S-P₂S₅系、Li₂S-GeS₂-P₂S₅系等）を使用し、さらにその他の公知の電池構成要素を使用して、常法に従って、リチウムイオン二次電池を組立てることができる。なお、本発明において、「リチウムイオン二次電池」とは、負極材料として金属リチウムを用いた「リチウム二次電池」も包含する概念である。また、本発明において、「リチウムイオン二次電池」とは、非水電解液を使用した「非水リチウムイオン二次電池」と固体電解質を使用した「全固体リチウムイオン二次電池」のいずれも包含する概念である。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0078】

以下、実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところを一層明確にするが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0079】

[実施例1]

試料合成、並びに構造及び組成評価

硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、30%硫酸チタン(IV)水溶液40.00g、塩化マンガン(II)4水和物29.69g(全量0.25mol、Fe: Ni: Ti: Mnモル比1: 1: 2: 6)を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。別のビーカーに水酸化ナトリウム50gを秤量し、蒸留水500mLを添加して攪拌しつつ溶解させて水酸化ナトリウム水溶液を作製した。この水酸化ナトリウム水溶液をチタン製ビーカーに入れ、20℃に保たれた恒温槽内に静置した。次いでこの水酸化ナトリウム溶液に、上記金属塩水溶液を約3時間かけて徐々に滴下し、Fe-Ni-Ti-Mn沈殿物(共沈物)を形成させた。反応液が完全にアルカリ性になっていることを確認し、攪拌下に共沈物を含む反応液に、室温で2日間酸素を吹き込んで湿式酸化処理して、沈殿を熟成させた。

【0080】

得られた沈殿物を蒸留水で洗浄して濾別し、蒸留水で分散させた0.25mol炭酸リチウム18.47gとミキサー混合し、均一なスラリーを形成させた。スラリーをテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、50℃で2日間乾燥後、粉碎して焼成用原料を作製した。

【0081】

次いで得られた粉末を、1時間かけて650℃まで昇温し、その温度で5時間保持後、炉中で室温付近まで冷却した。粉碎後、再度電気炉を用いて、窒素気流下、1時間かけて850℃まで昇温し、その温度で5時間保持後、炉中で室温付近まで冷却した。つまり、1段階目は大気中、2段階目は窒素雰囲気中で焼成することにより、試料作製を行った。電気炉から焼成物を取り出し、過剰のリチウム塩を除去するために、焼成物を蒸留水で水洗し、濾過し、乾燥して目的物である、鉄、ニッケル及びチタン置換 Li_2MnO_3 を粉末状生成物として得た。

【0082】

X線回折による評価

この最終生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図1に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは以下の表1に記載の格子定数で指数付けでき、単斜晶 Li_2MnO_3 の単位胞(C2/m)を有する結晶相のみからなることがわかった。また、表2の構造内遷移金属イオン分布を確認すると、実施例1の試料は後述するTiを含まない比較例1の試料と比較してLi-Mn層内遷移金属量が少なく、Li単独層内遷移金属量が多いことがわかり、Ti導入により遷移金属イオンが不規則配列しやすい傾向にあることがわかる。また実施例1の試料は後述するTiを含まない比較例1の試料と比較して六角網目規則配列度が高いことがわかる。

【0083】

化学分析等による評価

化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni、Ti含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol%(y値0.20相当)、20mol%(z値0.20相当)を維持しており、 $\text{Li}/(\text{M}^1+\text{M}^2+\text{Mn})$ 比も1.68(x値換算0.254)であることから目的の組成式 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0084】

充放電特性評価

詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。

【0085】

図2及び表4の結果から、実施例1の試料は活性化後には240mAh/g近い充放電容量を示すのみならず、後述するM²元素を含まず、同一作製条件で得られた比較例1の試料と比較して、活性化処理後1サイクル時の充放電特性がほぼ同等であるばかりでなく、活性化処理後50サイクルまで、活性化処理後20サイクル時と類似した充放電曲線を示している。つまり、活性化処理後50サイクル放電時に層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造からLi₂(Ni,Mn)O₂相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が全く見られないことから、高容量と長期サイクル特性に優れた正極材料であることが明らかである。

【0086】

〔比較例1〕

出発原料として、硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、塩化マンガン(II)4水和物39.58g（全量0.25mol、Fe: Ni: Mnモル比1: 1: 8）を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。それ以降は実施例1と同様に正極材料作製を行った。

【0087】

この最終生成物の実測（+）及び計算（実線）X線回折パターンを図3に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶Li₂MnO₃の単位胞（C2/m）を有する結晶相のみからなることがわかった。

【0088】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol%（y値0.20相当）を維持しており、Li/(M¹+Mn)比も1.71（x値換算0.262）であることからM²を含まない組成式Li_{1+x}(M¹_yMn_{1-y})_{1-x}O₂を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0089】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図4及び表3に示す。図4及び表3より比較例1の試料は活性化後には250mAh/g近い充放電容量を示すが、活性化処理後50サイクル放電時には、層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造からLi₂(Ni,Mn)O₂相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が見られることから、実施例1のリチウムマンガン系複合酸化物と比較し、長期サイクル特性に劣る正極材料であることが明らかである。

【0090】

〔実施例2〕

最終焼成雰囲気を実験中とした以外は、実施例1と同様に試料作製を行った。つまり、大気中で2回焼成することにより、試料作製を行った。この最終生成物の実測（+）及び計算（実線）X線回折パターンを図5に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶Li₂MnO₃の単位胞（C2/m）を有する結晶相のみからなることがわかった。

【0091】

また、後述の表2の構造内遷移金属イオン分布を確認すると、実施例2の試料は後述するTiを含まない比較例2の試料と比較してLi-Mn層内遷移金属量が少なく、Li単独層内遷移金属量が多いことがわかり、Ti導入により遷移金属イオンが不規則配列しやすい傾向にあることがわかる。また、実施例2の試料は後述するTiを含まない比較例2の試料と比較して六角網目規則配列度が高いことがわかる。

【0092】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni、Ti含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol%（y値0.20相当）、20mol%（z値0.20相当）を維持しており、Li/(M¹+M²+Mn)比も1.72（x値換算0.265）であることから目的の組成式Li_{1+x}(M¹_yM²_zMn_{1-y-z})_{1-x}O₂を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明ら

10

20

30

40

50

かである。

【0093】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図6及び表3に示す。図6及び表3より実施例2の試料は活性化後には240 mAh/g近い充放電容量を示すのみならず、後述するM²元素を含まず、同一作製条件で得られた比較例2の試料と比較して、活性化処理後1サイクル時の充放電特性がほぼ同等であるばかりでなく、活性化処理後50サイクルまで、活性化処理後20サイクル時と類似した充放電曲線を示している。つまり、活性化処理後50サイクル放電時に層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7 V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造からLi₂(Ni,Mn)O₂相への構造転移に伴う2.2 V以下での付加的な容量の出現が全く見られないことから、高容量と長期サイクル特性に優れた正極材料であることが明らかである。

10

【0094】

[比較例2]

出発原料として、硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、塩化マンガン(II)4水和物39.58g（全量0.25mol、Fe: Ni: Mnモル比1: 1: 8）を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。それ以降は実施例2と同様に正極材料作製を行った。

【0095】

この最終生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図7に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶Li₂MnO₃の単位胞(C2/m)を有する結晶相のみからなることがわかった。

20

【0096】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol% (y値0.20相当)を維持しており、Li/(M¹+Mn)比も1.73 (x値換算0.267)であることからM²を含まない組成式Li_{1+x}(M¹_yMn_{1-y})_{1-x}O₂を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0097】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図8及び表3に示す。図8及び表3より比較例2の試料は活性化後には250mAh/g近い充放電容量を示すが、活性化処理後50サイクル放電時には、層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造からLi₂(Ni,Mn)O₂相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が見られることから、実施例2のリチウムマンガン系複合酸化物と比較し、長期サイクル特性に劣る正極材料であることが明らかである。

30

【0098】

[実施例3]

最終焼成条件を900℃、5時間、大気中とした以外は、実施例1と同様に試料作製を行った。つまり、大気中で2回焼成することにより、試料作製を行った。この最終生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図9に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶Li₂MnO₃の単位胞(C2/m)を有する結晶相のみからなることがわかった。

40

【0099】

また、後述の表2の構造内遷移金属イオン分布を確認すると、実施例3の試料は後述するTiを含まない比較例3の試料と比較してLi-Mn層内遷移金属量が少なく、Li単独層内遷移金属量が多いことがわかり、Ti導入により遷移金属イオンが不規則配列しやすい傾向にあることがわかる。また、実施例3の試料は後述するTiを含まない比較例3の試料と比較して六角網目規則配列度が高いことがわかる。

50

【0100】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni、Ti含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol% (y値0.20相当)、20mol% (z値0.20相当) を維持しており、 $\text{Li}/(\text{M}^1+\text{M}^2+\text{Mn})$ 比も1.74 (x値換算0.270) であることから目的の組成式 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{Mn}_{1-y-z})_{1-x}\text{O}_2$ を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0101】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図10及び表3に示す。図10及び表3より実施例3の試料は活性化後には200mAh/g近い充放電容量を示すのみならず、後述するM²元素を含まず、同一作製条件で得られた比較例3の試料と比較して、活性化処理後1サイクル時の充放電特性がほぼ同等であるばかりでなく、活性化処理後50サイクルまで、活性化処理後20サイクル時と類似した充放電曲線を示している。つまり、活性化処理後50サイクル放電時に層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造から $\text{Li}_2(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が全く見られないことから、高容量と長期サイクル特性に優れた正極材料であることが明らかである。

【0102】

[比較例3]

出発原料として、硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、塩化マンガン(II)4水和物39.58g (全量0.25mol、Fe: Ni: Mnモル比1: 1: 8) を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。それ以降は実施例3と同様に正極材料作製を行った。

【0103】

この最終生成物の実測 (+) 及び計算 (実線) X線回折パターンを図11に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶 Li_2MnO_3 の単位胞 (C2/m) を有する結晶相のみからなることがわかった。

【0104】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol% (y値0.20相当) を維持しており、 $\text{Li}/(\text{M}^1+\text{Mn})$ 比も1.71 (x値換算0.262) であることからM²を含まない組成式 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}^1_y\text{Mn}_{1-y})_{1-x}\text{O}_2$ を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0105】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図12及び表3に示す。図12及び表3より比較例3の試料は活性化後には230mAh/g近い充放電容量を示すが、活性化処理後50サイクル放電時には、層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造から $\text{Li}_2(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が見られることから、実施例3のリチウムマンガン系複合酸化物と比較し、長期サイクル特性に劣る正極材料であることが明らかである。

【0106】

[実施例4]

最終焼成条件を900℃、5時間、窒素気流中とした以外は、実施例1と同様に試料作製を行った。この最終生成物の実測 (+) 及び計算 (実線) X線回折パターンを図13に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶 Li_2MnO_3 の単位胞 (C2/m) を有する結晶相のみからなることがわかった。

【0107】

また、後述の表2の構造内遷移金属イオン分布を確認すると、実施例4の試料は後述するTiを含まない比較例4の試料と比較してLi-Mn層内遷移金属量が少なく、Li単独層内遷移金属量が多いことがわかり、Ti導入により遷移金属イオンが不規則配列しやすい傾向にあることがわかる。また、実施例4の試料は後述するTiを含まない比較例4の試料と比較して六角網目規則配列度が高いことがわかる。

【0108】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni、Ti含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol% (y値0.20相当)、20mol% (z値0.20相当) を維持しており、 $Li/(M^1+M^2+Mn)$ 比も1.64 (x値換算0.242) であることから目的の組成式 $Li_{1+x}(M^1_yM^2_zMn_{1-y-z})_{1-x}O_2$ を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

10

【0109】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図14及び表3に示す。図14及び表3より実施例4の試料は活性化後には200mAh/g近い充放電容量を示すのみならず、後述するM²元素を含まず、同一作製条件で得られた比較例4の試料と比較して、活性化処理後1サイクル時の充放電特性がほぼ同等であるばかりでなく、活性化処理後50サイクルまで、活性化処理後20サイクル時と類似した充放電曲線を示している。つまり、活性化処理後50サイクル放電時に層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造から $Li_2(Ni,Mn)O_2$ 相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が全く見られないことから、高容量と長期サイクル特性に優れた正極材料であることが明らかである。

20

【0110】

[比較例4]

出発原料として、硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、塩化マンガン(II)4水和物39.58g (全量0.25mol、Fe: Ni: Mnモル比1: 1: 8) を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。それ以降は実施例4と同様に正極材料作製を行った。

【0111】

この最終生成物の実測 (+) 及び計算 (実線) X線回折パターンを図15に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは後述の表1にある格子定数で指数付けでき、単斜晶 Li_2MnO_3 の単位胞 (C2/m) を有する結晶相のみからなることがわかった。

30

【0112】

また、化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni含有量がそれぞれ仕込み量である10mol%と10mol% (y値0.20相当) を維持しており、 $Li/(M^1+Mn)$ 比も1.72 (x値換算0.265) であることからM²を含まない組成式 $Li_{1+x}(M^1_yMn_{1-y})_{1-x}O_2$ を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。

【0113】

さらに、詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。充放電特性の評価結果を図16及び表3に示す。図16及び表3より比較例4の試料は活性化後には200mAh/g近い充放電容量を示すが、活性化処理後50サイクル放電時には、層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造から $Li_2(Ni,Mn)O_2$ 相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が見られることから、実施例4のリチウムマンガン系複合酸化物と比較し、長期サイクル特性に劣る正極材料であることが明らかである。

40

【0114】

[実施例5]

試料合成、並びに構造及び組成評価

50

硝酸鉄(III)9水和物10.10g、硝酸ニッケル(II)6水和物7.27g、塩化マンガン(II)4水和物29.69g(全量0.25mol、Fe: Ni: Mnモル比1: 1: 6)を500mLの蒸留水に加え完全に溶解させた。別のビーカーに水酸化ナトリウム50gを秤量し、蒸留水500mLを添加して攪拌しつつ溶解させて水酸化ナトリウム水溶液を作製した。この水酸化ナトリウム水溶液をチタン製ビーカーに入れ、20℃に保たれた恒温槽内に静置した。次いでこの水酸化ナトリウム溶液に、上記金属塩水溶液を約3時間かけて徐々に滴下し、Fe-Ni-Mn沈殿物(共沈物)を形成させた。反応液が完全にアルカリ性になっていることを確認し、攪拌下に共沈物を含む反応液に、室温で2日間酸素を吹き込んで湿式酸化処理して、沈殿を熟成させた。

【0115】

得られた沈殿物を蒸留水で洗浄して濾別し、蒸留水で分散及び完全に溶解させた水酸化リチウム1水和物20.98g(0.5mol)及びGeO₂ 5.23g(0.05mol)とミキサー混合し、均一なスラリーを形成させた。スラリーをテトラフルオロエチレン製シャーレに移し、50℃で2日間乾燥後、粉碎して焼成用原料を作製した。

【0116】

次いで得られた粉末を、1時間かけて650℃まで昇温し、その温度で5時間保持後、炉中で室温付近まで冷却した。粉碎後、再度電気炉を用いて、窒素気流下、1時間かけて900℃まで昇温し、その温度で5時間保持後、炉中で室温付近まで冷却した。電気炉から焼成物を取り出し、過剰のリチウム塩を除去するために、焼成物を蒸留水で水洗し、濾過し、乾燥して目的物である、鉄、ニッケル及びゲルマニウム置換Li₂MnO₃を粉末状生成物として得た。

【0117】

X線回折による評価

この最終生成物の実測(+)及び計算(実線)X線回折パターンを図17に示す。リートベルト解析プログラムRIETAN-FPによる解析結果より、すべてのピークは以下の表1に記載の格子定数で指数付けでき、単斜晶Li₂MnO₃の単位胞(C2/m)を有する結晶相のみからなることがわかった。また、表2の構造内遷移金属イオン分布を確認すると、実施例5の試料は前述のGeを含まない比較例4の試料と比較してLi-Mn層内遷移金属量が少なく、Li単独層内遷移金属量が多いことがわかり、Ge導入により遷移金属イオンが不規則配列しやすい傾向にあることがわかる。また実施例5の試料は前述するGeを含まない比較例4の試料と比較して六角網目規則配列度が高いことがわかる。

【0118】

化学分析等による評価

化学分析より、リチウム以外の全金属量に対するFe、Ni、Ge含有量が仕込み量とは異なるものの、それぞれ、12mol%と12mol%(y値0.24相当)、4mol%(z値0.04相当)であり、Li/(M¹+M²+Mn)比も1.65(x値換算0.245)であることから目的の組成式Li_{1+x}(M¹_yM²_zMn_{1-y-z})_{1-x}O₂を有するリチウムマンガン系複合酸化物が得られたことが明らかである。なお、含有量が仕込み量からずれたのは、Geが両性金属のために焼成後の水洗時に一部溶出したためと考えられる。しかしながら完全にはなくなるわけではないので、Ge含有量を増やすためには仕込み量を多めにする等して対応し得る。

【0119】

充放電特性評価

詳細は後述する充放電特性評価に記載の手順で、得られた試料を正極材料とし、金属リチウムを負極材料としたリチウム二次電池を作製し、活性化処理、サイクル試験を行った。図18及び表4の結果から、実施例5の試料は活性化後には250mAh/g近い充放電容量を示すのみならず、前述のM²元素を含まず、同一作製条件で得られた比較例4の試料と比較して、活性化処理後1サイクル時の充放電特性が向上しているばかりでなく、活性化処理後50サイクルまで、活性化処理後20サイクル時と類似した充放電曲線を示している。つまり、活性化処理後50サイクル放電時に層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近からの急激な電位の落ち込みや、層状岩塩型構造からLi₂(Ni,Mn)O₂相への構造転移に伴う2.2V以下での付加的な容量の出現が全く見られないことから、高容量と

10

20

30

40

50

長期サイクル特性に優れた正極材料であることが明らかである。

【0120】

〔試験結果〕

X線回折による評価

実施例1～5及び比較例1～4で得た試料のX線回折パターンから、リートベルト解析プログラムRIETAN-FP (F. Izumi, K. Momma, "Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction", Solid State Phenomena, Vol. 130, pp. 15-20, 2007) による解析結果より、各試料の格子定数及び格子体積を評価した。結果を表1に示す。なお、表1において、a、b及びcは、それぞれ各軸の長さを示し、 β は稜cとaとの間の角を示す。また、Vは格子体積を示す。

【0121】

【表1】

	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	V / Å ³	結晶構造
実施例 1	4.9636(6)	8.6111(8)	5.0290(4)	109.155(9)	203.1(6)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
実施例 2	4.9702(3)	8.5988(4)	5.0362(2)	109.368(4)	203.1(3)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
実施例 3	4.9685(2)	8.5957(3)	5.03717(19)	109.379(3)	202.9(2)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
実施例 4	4.9699(3)	8.6083(3)	5.0342(2)	109.077(4)	203.5(3)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
実施例 5	4.96059(18)	8.5834(2)	5.04151(13)	109.336(2)	202.55(15)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
比較例 1	4.9530(3)	8.5785(4)	5.0304(2)	109.038(4)	202.0(3)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
比較例 2	4.9453(3)	8.5552(4)	5.0234(2)	109.246(5)	200.7(3)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
比較例 3	4.9458(2)	8.5610(2)	5.02826(16)	109.303(3)	200.93(19)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型
比較例 4	4.9505(3)	8.5746(3)	5.02878(19)	109.029(4)	201.8(3)	Li ₂ MnO ₃ 型 単斜晶層状岩塩型

【0122】

次に、実施例1～5及び比較例1～4で得た試料のX線回折パターンから、各格子位置の遷移金属量を可変とした構造モデルから得られる計算パターンを実測パターンに合わせこむことにより、構造内遷移金属イオン分布を評価した。結果を表2に示す。

【0123】

なお、公知物質であるLi₂MnO₃において、Mnイオンが規則配列状態である場合は、六角網目格子構成位置(4g)位置にMnが100%占有し、Li位置である六角網目中心位置(2b)等の他の位置にはMnイオンが存在しないが、実際には、4g位置にMnイオンが100%存在することはなく、一部のMnイオンは3つのLi位置に配置する。表2において、g_{4g}は六角網目格子構成位置(4g)位置のMn占有率を示し、g_{2b}は2b位置のMn占有率を示し、g_{2c}は2c位置のMn占有率を示し、g_{4h}は4h位置のMn占有率を示す。4g位置と2b位置のMn占有率の差(g_{4g}－g_{2b})が六角網目規則配列度として定義され、大きいほど理想的なLi₂MnO₃型単斜晶層状岩塩型構造であることを意味する。また、平均値1は、Li－Mn層内の格子位置(4g及び2b位置)における遷移金属元素の平均占有率(元素比(%))を示し、平均値2は、Li単独層内の格子位置(4h及び2c位置)における遷移金属元素の平均占有率

(元素比(%))を示す。また、全遷移金属量は、単斜晶層状岩塩型構造モデルを用いた際のLi-Mn層内の格子位置(4g及び2b)における遷移金属元素の占有率(元素比(%))とLi単独層内の格子位置(4h及び2c)における遷移金属元素の占有率(元素比(%))の和を示す。平均値1が少なく平均値2が大きいほど、遷移金属イオンが不規則配列していることを意味する。

【0124】

【表2】

	g _{4g}	g _{2b}	平均値 1	六角網目 規則 配列度	g _{2c}	g _{4h}	平均値 2	全遷移 金属量
実施例 1	0.734(8)	0.386(7)	0.618(7)	0.348(8)	0.027(5)	0.028(3)	0.027(4)	0.645(11)
実施例 2	0.813(4)	0.370(3)	0.667(4)	0.443(4)	0.008(3)	0.015(2)	0.013(3)	0.680(7)
実施例 3	0.835(3)	0.341(3)	0.670(3)	0.494(3)	0.007(3)	0.0255(19)	0.019(3)	0.689(6)
実施例 4	0.818(4)	0.415(3)	0.683(4)	0.403(4)	0.015(3)	0.027(2)	0.023(3)	0.706(7)
実施例 5	0.819(2)	0.3421(18)	0.660(2)	0.476(2)	0.0106(16)	0.0204(11)	0.0171(13)	0.677(3)
比較例 1	0.802(3)	0.463(3)	0.689(3)	0.339(3)	0 (固定)	0.0236(17)	0.0157(11)	0.705(4)
比較例 2	0.796(4)	0.419(3)	0.670(4)	0.377(4)	0.005(3)	0.0079(19)	0.0071(2)	0.677(6)
比較例 3	0.783(3)	0.436(3)	0.667(3)	0.347(3)	0 (固定)	0.0060(16)	0.0040(10)	0.671(4)
比較例 4	0.803(3)	0.458(3)	0.688(3)	0.345(3)	0 (固定)	0.0225(18)	0.0150(12)	0.703(4)

【0125】

化学分析等による評価

実施例1～5及び比較例1～4で得た試料について、ICP発光分析により、化学分析を行った。結果を表3に示す。結果を表3に示す。

【0126】

【表3】

	x	y	z	Li/(M ¹ +M ² +Mn)	Fe/(M ¹ +M ² +Mn)	Ni/(M ¹ +M ² +Mn)	M ² /(M ¹ +M ² +Mn)
実施例 1	0.254	0.20	0.20	1.68	0.10	0.10	0.20
実施例 2	0.265	0.20	0.20	1.72	0.10	0.10	0.20
実施例 3	0.270	0.20	0.20	1.74	0.10	0.10	0.20
実施例 4	0.242	0.20	0.20	1.64	0.10	0.10	0.20
実施例 5	0.245	0.24	0.04	1.65	0.12	0.12	0.04
比較例 1	0.262	0.20	0	1.71	0.10	0.10	0
比較例 2	0.267	0.20	0	1.73	0.10	0.10	0
比較例 3	0.262	0.20	0	1.77	0.10	0.10	0
比較例 4	0.265	0.20	0	1.72	0.10	0.10	0

【0127】

充放電特性評価

実施例1～5及び比較例1～4で得られた試料を正極材料として用いて、充放電試験を行った。具体的には、実施例1～5及び比較例1～4で得られた試料5mgをアセチレンブラック5mgとよく混合後、ポリテトラフルオロエチレン粉末0.5mgを加えて結着させ、Alメッシュ上に圧着して正極を作製した。得られた正極を120℃で一晩真空乾燥後、グローブボックス内にて、リチウム二次電池を作製した。電解液はLiPF₆をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(体積比3:7)に溶解させた溶液を使用

し、負極は金属リチウムを用いた。

【0128】

充放電試験は活性化試料を得るための段階充電処理後、サイクル劣化試験に移行させた。試験は充電開始で行い、2.0–4.8Vの電位範囲、試験温度30℃、電流密度40mA/gで充電容量を80、120、160、200mAh/gの順に増加させてサイクルさせ、5サイクル目は4.8Vまで定電流一定電圧充電（4.8Vにおける電流終止は10mA/g）による活性化処理を行った。なお、段階充電活性化処理は本発明のリチウムマンガン系複合酸化物の充放電特性評価には必須である。特に、M¹元素としてFeを含む場合は必須プロセスである。活性化処理後、2.0–4.8Vで定電流充放電にて50サイクルまで評価を行うことにより、サイクル経過に伴う、充放電曲線変化（特に20サイクル経過以降に見られる、相似形状からの逸脱）を評価した。特に前述したように、活性化処理後50サイクル放電時（54サイクル放電時：54d）の放電曲線にて、(1)層状岩塩型構造からスピネル相への構造転移に伴う3.7V付近での急激な電位の落ち込み、(2) Li₂(Mn,Ni)O₂相への構造転移に伴う2.2V以下における付加的な容量の出現の有無を評価した。結果を図2、4、6、8、10、12、14、16及び18、並びに表4に示す。なお、図2、4、6、8、10、12、14、16及び18においては、活性化処理後1サイクル充電時の充電曲線（5c）、活性化処理後20サイクル充電時の充電曲線（24c）、活性化処理後50サイクル充電時の充電曲線（54c）、活性化処理後1サイクル放電時の放電曲線（5d）、活性化処理後20サイクル放電時の放電曲線（24d）、及び活性化処理後50サイクル放電時の放電曲線（54d）を示しており、右上がりの曲線が充電、右下がりの曲線が放電に対応する。また、表4において、Q_{5c}は活性化処理後1サイクル充電時の容量、Q_{5d}は活性化処理後1サイクル放電時の容量、Q_{54d}は活性化処理後50サイクル放電時の容量、(Q_{1d}～Q_{5d}の和)/(Q_{1c}～Q_{5c}の和)は、段階充電活性化処理中における各サイクルの放電容量の合計を、各サイクルの充電容量の和で除したものである。V_{5d・ave}は活性化処理後1サイクル放電時の初期平均放電電圧を示す。

【0129】

【表4】

	Q _{5c} / (mAh/g)	Q _{5d} / (mAh/g)	(Q _{1d} ～Q _{5d} の和) / (Q _{1c} ～Q _{5c} の和)	V _{5d・ave} / V	Q _{5d} ・V _{5d・ave} / (mWh/g)	Q _{54d} / (mAh/g)
実施例1	262	239	86.1%	3.41	817	237
実施例2	273	236	85.2%	3.40	803	230
実施例3	214	205	86.7%	3.39	695	241
実施例4	207	200	86.0%	3.41	683	228
実施例5	272	249	87.8%	3.45	860	225
比較例1	272	250	88.1%	3.46	867	267
比較例2	315	242	83.3%	3.46	839	217
比較例3	242	225	87.2%	3.44	776	269
比較例4	207	201	87.2%	3.48	698	231

【0130】

以上の実施例及び比較例から明らかなように、本発明のリチウムマンガン系複合酸化物は、初回に200mAh/g以上の大きな充放電容量を示すのみならず、サイクル経過後に起こる、2つの副反応による結晶構造変化を抑制する、長期サイクル特性に優れる物質であることが確認できた。

10

20

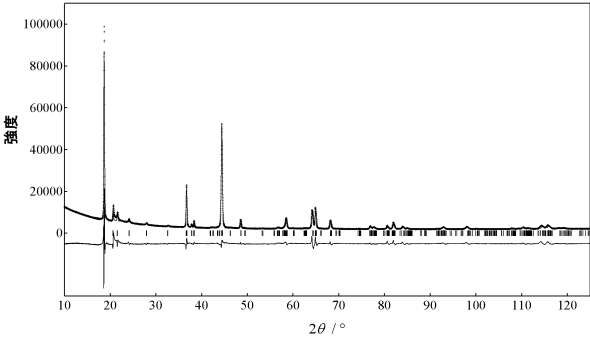
30

40

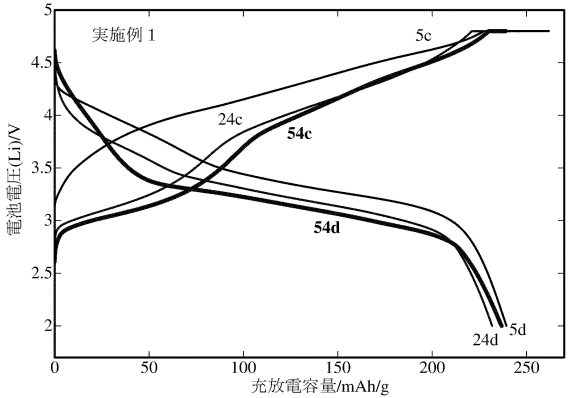
50

【図面】

【図 1】

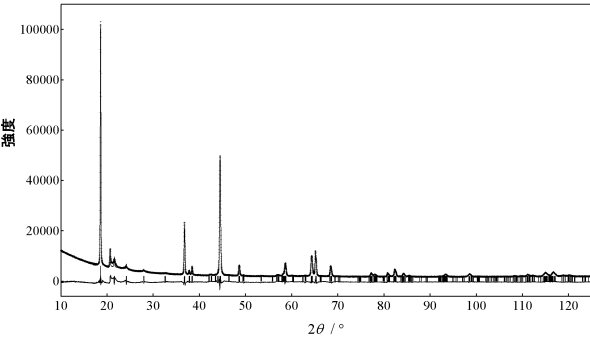


【図 2】

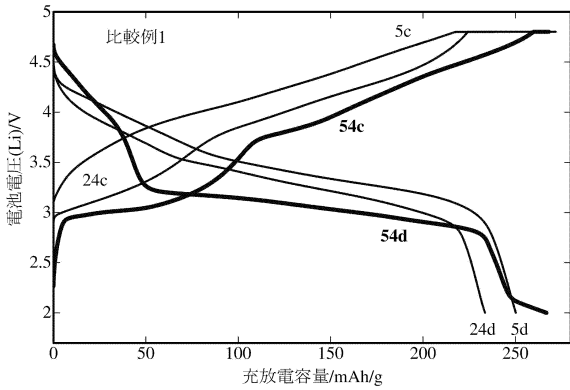


10

【図 3】

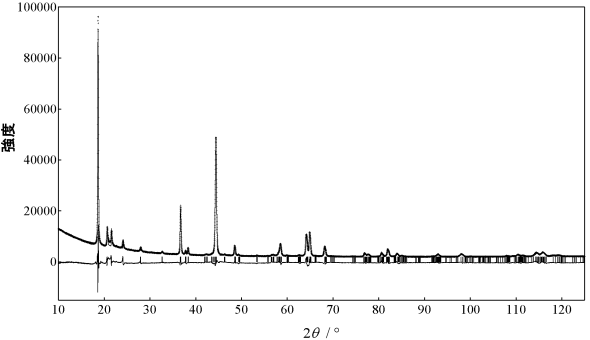


【図 4】

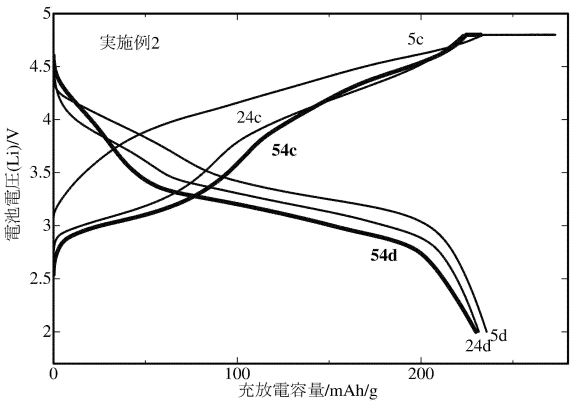


20

【図 5】



【図 6】

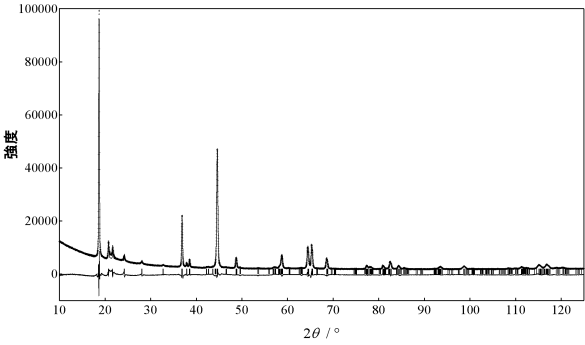


30

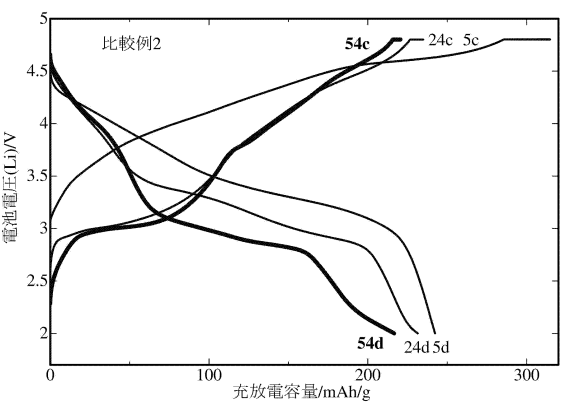
40

50

【図 7】

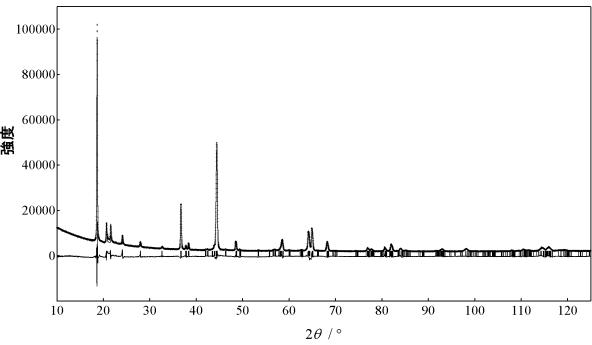


【図 8】

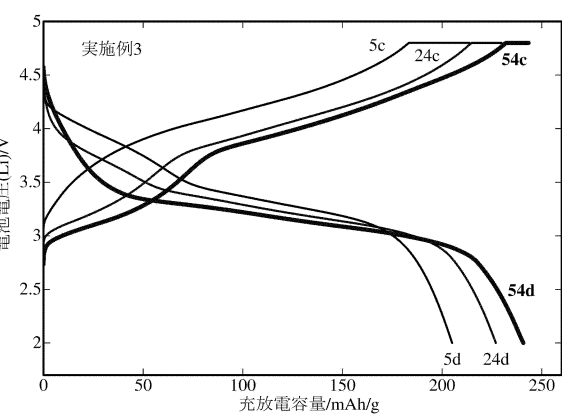


10

【図 9】

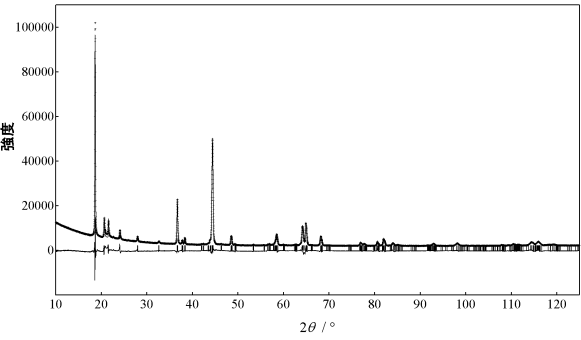


【図 10】

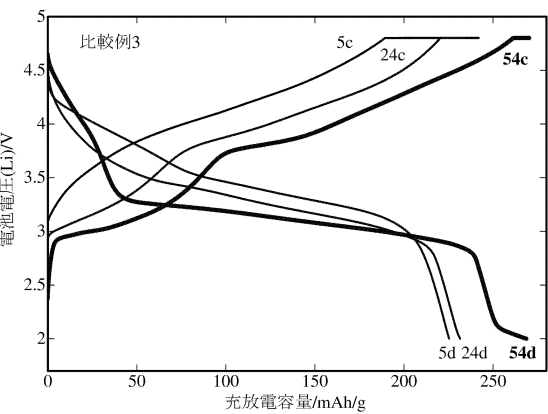


20

【図 11】



【図 12】

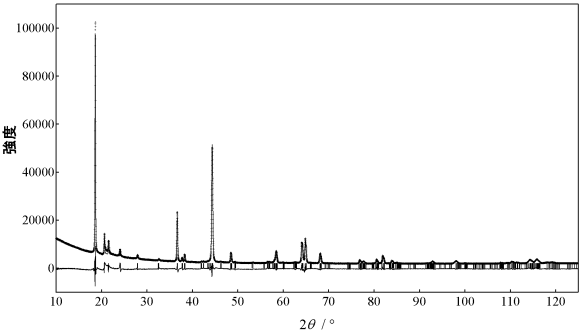


30

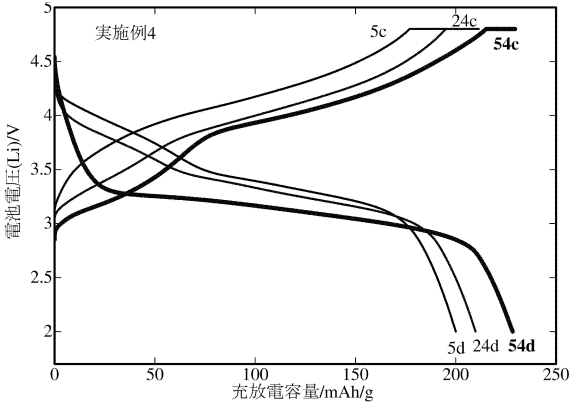
40

50

【図 1 3】

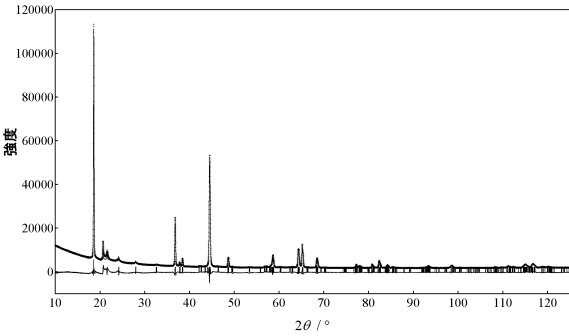


【図 1 4】

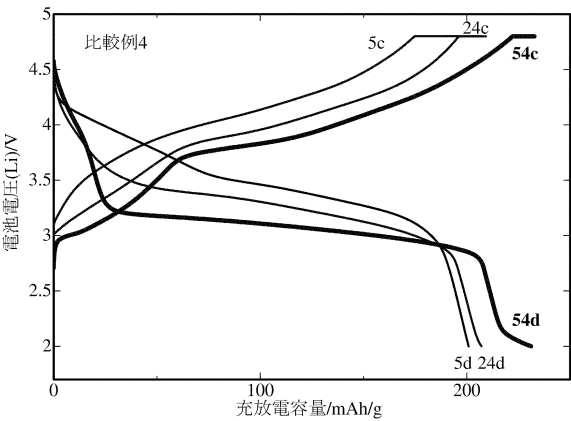


10

【図 1 5】



【図 1 6】



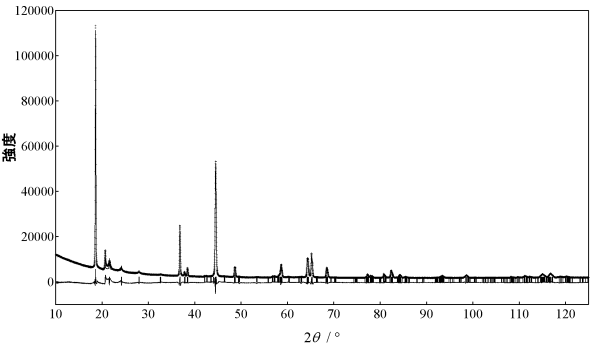
20

30

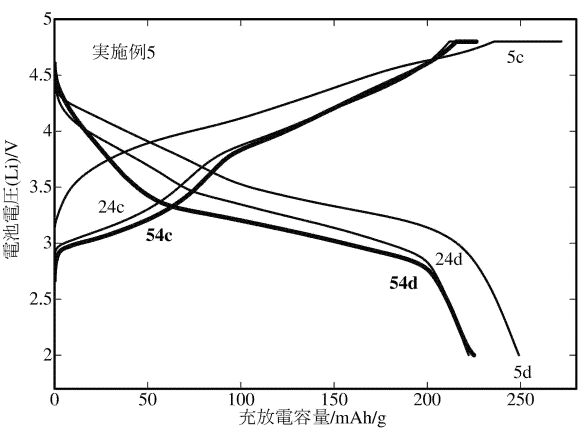
40

50

【図 17】



【図 18】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 西センター内
- (72)発明者 堂前 京介
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 渋谷 英香
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 田村 宜之
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 弓削 亮太
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 河野 直樹
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- 審査官 青木 千歌子
- (56)参考文献 特開2009-274940 (JP, A)
国際公開第2015/025721 (WO, A1)
国際公開第2015/025844 (WO, A1)
TABUCHI, M. et al., Stepwise charging and calcination atmosphere effects for iron and nickel substituted lithium manganese oxide positive electrode material, Journal of Power Sources, 2016年03月04日, Vol.313, p.120-127, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.12.08
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01G25/00-47/00; 49/10-99/00
H01M4/00-4/62
Caplus/REGISTRY (STN)