

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142096号  
(P5142096)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/50 1 O 2  
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

請求項の数 7 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-333297 (P2006-333297)                  (22) 出願日 平成18年12月11日(2006.12.11)                  (65) 公開番号 特開2008-147034 (P2008-147034A)                  (43) 公開日 平成20年6月26日(2008.6.26)                  審査請求日 平成21年12月4日(2009.12.4)</p> <p>特許法第30条第1項適用 日本化学会化学電池材料研究会、第8回化学電池材料研究会ミーティング講演要旨集、平成18年6月12日、社団法人電気化学会、2006年電気化学秋季大会講演要旨集、平成18年9月14日</p>	<p>(73) 特許権者 803000115                  学校法人東京理科大学                  東京都新宿区神楽坂一丁目3番地                  (74) 代理人 100078754                  弁理士 大井 正彦                  (72) 発明者 井手本 康                  東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 学校法人東京理科大学内                  (72) 発明者 小浦 延幸                  東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 学校法人東京理科大学内                  審査官 松嶋 秀忠</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法、リチウム二次電池用正極並びにリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末を酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、超音波処理することにより、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末粒子の表面が酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有する中間処理材料を得、この中間処理材料を温度500～650の条件で熱処理することにより、酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有し、格子定数がスピネル構造を有するマンガン酸リチウムより小さいリチウム二次電池用正極材料を得ることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

10

【請求項2】

超音波処理が発振周波数28～950kHz、超音波照射時間10～15分間の条件で行われることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】

酢酸亜鉛水溶液は、亜鉛濃度が1～4質量%であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項4】

酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有す

20

るマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有し、格子定数がスピネル構造を有するマンガン酸リチウムより小さいことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 5】

格子定数が  $0.820 \sim 0.824$  nm であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極材料を正極活物質としてなることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウム二次電池用正極を備えてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法、当該正極材料よりなるリチウム二次電池用正極、並びにその正極を備えてなるリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラ、携帯電話およびノート型パソコンなどの機器の電力供給源として、再充電により連続的に使用が可能な二次電池、特にリチウム二次電池が広く用いられてきている。

リチウム二次電池の或る種のものは、有機溶媒よりなる電解液が充填された容器内に、正極、負極およびセパレーターが配設されてなる構成を有する。

【0003】

従来、リチウム二次電池の正極を構成する正極材料としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が用いられているが、価格および環境への影響の観点から、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) がコバルト酸リチウムの代替物質として注目され、盛んに研究がなされている。

【0004】

しかしながら、リチウム二次電池において、マンガン酸リチウムを正極材料として用いた場合には、充電および放電を繰り返すことによってサイクル数が増加するに従ってマンガン酸リチウム中のマンガンが電解質中に溶出することなどに起因して放電容量が次第に低下してしまうために良好なサイクル特性が得られない、という問題がある。

【0005】

而して、正極材料としてマンガン酸リチウムを表面修飾したものをを用いること（例えば、特許文献 1 および 2 参照。）が提案されているが、単に表面修飾を施しただけではリチウム二次電池において所期のサイクル特性が得られず、また、マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部が異種の金属原子に置換されてなるものをを用いることなども提案されてはいるが、その製造方法が、炭酸リチウム ( $\text{LiCO}_3$ ) と、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) とから合成物を得る過程においてマンガン原子の一部置換を行うものであることから、簡便ではない、という問題がある。

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 6678 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 310744 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その第 1 の目的は、リチウム二次電池における正極を構成する正極材料として用いられ、リチウム二次電池を優

10

20

30

40

50

れたサイクル特性を有するものとするのできるリチウム二次電池用正極材料を容易に製造する方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、リチウム二次電池における正極を構成する正極材料として用いられ、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするのできるリチウム二次電池用正極材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするのできるリチウム二次電池用正極を提供することにある。

また、本発明の第4の目的は、優れたサイクル特性を有するリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のリチウム二次電池用正極材料（以下単に「正極材料」ともいう。）の製造方法は、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末を酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、超音波処理することにより、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末粒子の表面が酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有する中間処理材料を得、この中間処理材料を温度500～650の条件で熱処理することにより、酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有し、格子定数がスピネル構造を有するマンガン酸リチウムより小さいリチウム二次電池用正極材料を得ることを特徴とする。

【0009】

本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法においては、超音波処理が発振周波数28～950kHz、超音波照射時間10～15分間の条件で行われることが好ましい。

【0010】

本発明の正極材料の製造方法においては、酢酸亜鉛水溶液は、亜鉛濃度が1～4質量%であることが好ましい。

【0012】

本発明の正極材料は、酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されており、かつスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の少なくとも一部が亜鉛原子によって置換された組成を有し、格子定数がスピネル構造を有するマンガン酸リチウムより小さいことを特徴とする。

【0013】

本発明の正極材料は、格子定数が0.820～0.824nmであることが好ましい。

【0014】

本発明のリチウム二次電池用正極は、上記のリチウム二次電池用正極材料を正極活物質としてなることを特徴とする。

【0015】

本発明のリチウム二次電池は、上記のリチウム二次電池用正極を備えてなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の正極材料の製造方法によれば、原料であるスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを表面修飾すると共に、マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部を亜鉛原子に置換することができるため、得られる正極材料が構造の安定したものとなり、その構造により、リチウム二次電池の正極の構成材料として用いた場合においてもサイクル数の増加に伴ってマンガンが電解質中に溶解することが抑制されるため、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとすることができ、その上、このような優れた特性を有する正極材料を、原料であるスピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末に対して酢酸亜鉛水溶液を浸漬させて超音波処理を施した後、熱処理による後処理を施すという簡単

10

20

30

40

50

な手法により容易に製造することができる。

【0017】

本発明の正極材料は、スピネル構造を有するマンガン酸リチウムが酸化亜鉛よりなる金属化合物膜によって一部被覆されていると共に、当該マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部が亜鉛原子に置換されてなるものであるため、その構造が安定したものであり、その構造により、リチウム二次電池の正極の構成材料として用いた場合においてもサイクル数の増加に伴ってマンガンが電解質中に溶解することが抑制されるため、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするところから、リチウム二次電池における正極を構成する正極材料として好適に用いられ、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするところから、

10

【0018】

本発明の正極は、上記の正極材料を正極活物質とするものであることから、当該正極を構成部材とすることにより、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするところから、

【0019】

本発明のリチウム二次電池は、上記の正極を有するものであることから、優れたサイクル特性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

20

【0021】

本発明の正極材料の製造方法は、リチウム二次電池を構成する正極を形成するための構成材料である正極活物質として好適に用いられる正極材料を得るための方法であり、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 粉末を酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、超音波処理した後、熱処理する工程 (以下、「超音波・熱処理工程」ともいう。) を有することを特徴とする。

【0022】

本発明の正極材料の製造方法における超音波・熱処理工程は、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム (以下、「スピネル型マンガン酸リチウム」ともいう。) 粉末を超音波処理する過程 (以下、「超音波処理過程」ともいう。) と、この超音波処理過程において得られた中間処理材料を熱処理によって後処理する過程 (以下、「熱処理過程」ともいう。) により構成される。

30

【0023】

超音波処理過程においては、スピネル型マンガン酸リチウム粉末を酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、この状態のスピネル型マンガン酸リチウム粉末に対して超音波処理が行われる。

具体的には、例えばスピネル型マンガン酸リチウム粉末を酢酸亜鉛水溶液中において分散させ、これによって酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、このスピネル型マンガン酸リチウム粉末が分散されてなる酢酸亜鉛水溶液 (以下、「粉末含有水溶液」ともいう。) が仕込まれている容器を、超音波処理装置における、例えば水道水などよりなる水系媒体が張られた水槽中に、容器中の粉末含有水溶液の液面が当該水槽の水系媒体の水面よりも下方に位置する状態となるよう入れ、このようにして、酢酸亜鉛水溶液に浸漬された状態のスピネル型マンガン酸リチウム粉末に対して超音波を照射する超音波処理を行う。

40

【0024】

超音波処理の条件は、照射する超音波の発振周波数が  $28 \sim 950 \text{ kHz}$ 、特に  $40 \sim 200 \text{ kHz}$  であることが好ましく、また、超音波照射時間が  $10 \sim 15$  分間、特に  $10$  分間であることが好ましい。

発振周波数が  $28 \text{ kHz}$  以上で  $950 \text{ kHz}$  以下であることにより、得られるリチウム二次電池に十分なサイクル特性が得られ、リチウム二次電池における正極を構成する材料として良好な特性を有するものとなるものとなる。

超音波照射時間が  $10$  分間未満である場合には、スピネル型マンガン酸リチウムと、酢

50

酸亜鉛水溶液を構成する亜鉛との反応が十分に促進されずにマンガン原子の亜鉛原子への置換が十分に行われず、リチウム二次電池に十分なサイクル特性が得られなくなるおそれがあり、一方、超音波照射時間が15分間を超える場合には、リチウム二次電池の放電容量維持率が小さくなり、十分なサイクル特性が得られなくなるおそれがある。

【0025】

超音波処理に用いられる酢酸亜鉛水溶液は、酢酸亜鉛( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )と、二次蒸留水とからなるものであり、亜鉛濃度が1~4質量%であることが好ましい。

亜鉛濃度が1質量%以上で4質量%以下であることにより、得られるリチウム二次電池に十分なサイクル特性が得られ、リチウム二次電池における正極を構成する材料として良好な特性を有するものとなるものとなる。

【0026】

また、酢酸亜鉛水溶液の使用量は、酢酸亜鉛水溶液中におけるマンガン酸リチウム粉末が20~30体積%となる量であることが好ましい。

【0027】

超音波処理過程に供されるスピネル型マンガン酸リチウム粉末は、従来公知の方法によって製造することができ、例えば炭酸リチウム( $LiCO_3$ )と、二酸化マンガン( $MnO_2$ )とを湿式混合し、大気中において焼成温度600で24時間かけて仮焼成処理し、得られた仮焼成物を1.5時間かけて粉碎処理した後、更に大気中において焼成温度700で24時間かけて本焼成処理し、得られた焼成物を2時間かけて粉碎処理することにより、得ることができる。

【0028】

熱処理過程においては、超音波処理過程において得られた中間処理材料に対して熱処理が行われる。

具体的には、例えば超音波処理過程において得られた中間処理材料を、例えば温度100で24時間かけて加熱することによって乾燥処理した後、大気中において加熱する熱処理を行う。

【0029】

熱処理の条件は、熱処理温度が500~650、特に550~600であることが好ましく、また、熱処理時間は0.5時間以上、特に0.5~3時間であることが好ましい。

熱処理温度が500以上で650以下であることにより、得られるリチウム二次電池に十分なサイクル特性が得られ、リチウム二次電池における正極を構成する材料として良好な特性を有するものとなるものとなる。

【0030】

以上のような本発明の正極材料の製造方法によれば、超音波処理過程において、スピネル型マンガン酸リチウムを表面修飾する、すなわちスピネル型マンガン酸リチウム粉末粒子の表面に酸化亜鉛よりなる金属化合物膜が一部被覆された状態を形成すると共に、スピネル型マンガン酸リチウムと酢酸亜鉛水溶液とを反応させることによってスピネル型マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部が少なくとも亜鉛原子によって置換された組成を有する中間処理材料を得、この超音波処理過程に次ぐ熱処理において、スピネル型マンガン酸リチウムと亜鉛との反応が進行された状態を固定することにより、原料であるスピネル型マンガン酸リチウムを表面修飾すると共に、マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部を亜鉛原子に置換することができるため、得られる正極材料が構造の安定したものとなり、その構造により、リチウム二次電池の正極の構成材料として用いた場合においてもサイクル数の増加に伴ってマンガンが電解質中に溶解することを抑制することができるため、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとすることができる。その上、このような優れた特性を有する正極材料を、原料である従来公知の製造方法によって得られるスピネル構造を有するマンガン酸リチウム粉末に対して酢酸亜鉛水溶液を浸漬させて超音波処理を施した後、熱処理による後処理を施すという簡単な手法により

10

20

30

40

50

容易に製造することができる。

従って、本発明の正極材料の製造方法によれば、得られる正極材料が表面修飾がなされているだけではなく、マンガン酸リチウムを構成するマンガン原子の一部が亜鉛原子に置換されてなる構造のものであるため、単にマンガン酸リチウムに表面修飾を施すことのみによっては得ることができず、かつ炭酸リチウム ( $\text{LiCO}_3$ ) と、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) とから合成物を得る過程においてマンガン原子の一部置換を行う製造方法によって得られるものと同等の優れた特性を有する正極材料を容易に製造することができる。

#### 【0031】

このようにして得られる本発明の正極材料は、原料であるスピネル型マンガン酸リチウムに比して格子定数が小さく、具体的にはその格子定数が  $0.820 \sim 0.824 \text{ nm}$ 、好ましくは  $0.822 \sim 0.823 \text{ nm}$  である。

10

格子定数が過小である場合には、初期放電容量が低下する可能性があり、一方、格子定数が過大である場合には、サイクル特性の改善がみられにくい。

#### 【0032】

本発明の正極材料は、リチウム二次電池を構成する正極を形成するための構成材料である正極活物質として好適に用いられるものであるが、この特定の正極材料を正極活物質として用いた本発明の正極の一構成例としては、例えばニッケルやアルミニウムなどの金属メッシュよりなる集電体に、正極活物質と、例えばアセチレンブラック (AB) などの導電材と、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などのバインダー (結着剤) とが、例えば質量比  $5 : 2 : 2$  の割合で混合されてなる混合物を塗布して加圧成形してなる構成を有するものである。

20

#### 【0033】

そして、このような正極を備えてなる本発明のリチウム二次電池は、例えば、図1に示すように、例えば四塩化リチウム ( $\text{LiCl}_4$ ) を濃度  $1 \text{ mol/l}$  で含有する、プロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) とが体積比  $1 : 1$  の割合で混合されてなる溶液、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を濃度  $1 \text{ mol/l}$  で含有する、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とが体積比  $1 : 2$  の割合で混合されてなる溶液などの有機溶媒よりなる電解液15が充填された容器16内に、本発明の正極11、例えばリチウム箔、グラファイトなどよりなる負極12および例えばポリプロピレンよりなるセパレーター14が配設されてなる構成のものである。

30

図1において、13は、例えばリチウム箔よりなる参照極である。

#### 【実施例】

#### 【0034】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0035】

##### 〔実施例1〕

##### (正極材料の製造例1)

##### (1)スピネル型マンガン酸リチウム粉末の製造

炭酸リチウム ( $\text{LiCO}_3$ ) と、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) とを湿式混合し、大気中において焼成温度  $600$  で24時間かけて仮焼成処理し、得られた仮焼成物を1.5時間かけて粉碎処理した後、更に大気中において焼成温度  $700$  で24時間かけて本焼成処理し、得られた焼成物を2時間かけて粉碎処理することにより、スピネル型マンガン酸リチウム粉末 (以下、「マンガン酸リチウム粉末(1)」とする。) を得た。

40

#### 【0036】

##### (2)超音波処理過程

容器中において、得られたマンガン酸リチウム粉末(1)  $1.0 \text{ g}$  を、酢酸亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を二次蒸留水  $10 \text{ ml}$  に溶解させてなる亜鉛濃度  $4.0$  質量%の酢酸亜鉛水溶液中に分散させ、この分散溶液が仕込まれている容器を、超音波処理装置の水道水よりなる水系媒体が張られた水槽中に、当該容器中の分散溶液の液面が当

50

該水槽の水系媒体の水面よりも下方に位置する状態となるよう入れ、発振周波数 200 kHz、照射時間 10 分間の条件で超音波を照射することにより、超音波処理を行い、中間処理材料として粉状の超音波処理済み材料 (1) を得た。

【0037】

(3) 熱処理過程

得られた超音波処理済み材料 (1) を、温度 100 で 24 時間かけて加熱することによって乾燥処理し、その後、大気中において、熱処理温度 600、熱処理時間 2 時間の条件で加熱することにより、熱処理を行い、これにより、粉状の正極材料 (1) を得た。

【0038】

得られた正極材料 (1) に対して、粉末 X 線回析を行うことによってマンガン酸リチウム粉末 (1) と同様の単一相であることを同定すると共に格子定数を確認し、また、ICP 発光分光分析を行うことによって金属組成比およびマンガンの価数を確認した。結果を下記の表 1 に示す。

10

更に、正極材料 (1) は、SEM および EDX により、粒子形態および表面分析を行ったところ、原料であるマンガン酸リチウム粉末 (1) と比して粒径の変化がなく、また、マンガンおよび亜鉛が均一に分布されてなる状態であることが確認された。

【0039】

〔実施例 2〕

(正極材料の製造例 2)

正極材料の製造例 1 において、超音波処理過程における超音波処理条件のうちの発振周波数を 40 kHz としたこと以外は正極材料の製造例 1 と同様にして超音波処理を行って中間処理材料としての粉状の超音波処理済み材料 (2) を得、この超音波処理済み材料 (2) に対して正極材料の製造例 1 と同様の手法によって熱処理を行うことにより、粉状の正極材料 (2) を得た。

20

【0040】

得られた正極材料 (2) に対して、粉末 X 線回析を行うことによってマンガン酸リチウム粉末 (1) と同様の単一相であることを同定すると共に格子定数を確認し、また、ICP 発光分光分析を行うことによって金属組成比およびマンガンの価数を確認した。結果を下記の表 1 に示す。

更に、正極材料 (2) は、SEM および EDX により、粒子形態および表面分析を行ったところ、原料であるマンガン酸リチウム粉末 (1) と比して粒径の変化がなく、また、マンガンおよび亜鉛が均一に分布されてなる状態であることが確認された。

30

【0041】

〔実施例 3〕

(正極材料の製造例 3)

正極材料の製造例 1 において、超音波処理過程における超音波処理条件のうちの発振周波数を 28 kHz としたこと以外は正極材料の製造例 1 と同様にして超音波処理を行って中間処理材料としての粉状の超音波処理済み材料 (3) を得、この超音波処理済み材料 (3) に対して正極材料の製造例 1 と同様の手法によって熱処理を行うことにより、粉状の正極材料 (3) を得た。

40

【0042】

得られた正極材料 (3) に対して、粉末 X 線回析を行うことによってマンガン酸リチウム粉末 (1) と同様の単一相であることを同定すると共に格子定数を確認し、また、ICP 発光分光分析を行うことによって金属組成比およびマンガンの価数を確認した。結果を下記の表 1 に示す。

更に、正極材料 (3) は、SEM および EDX により、粒子形態および表面分析を行ったところ、原料であるマンガン酸リチウム粉末 (1) と比して粒径の変化がなく、また、マンガンおよび亜鉛が均一に分布されてなる状態であることが確認された。

【0043】

〔実施例 4〕

50

(正極材料の製造例 4)

正極材料の製造例 1 において、超音波処理過程における超音波処理条件のうちの超音波照射時間を 40 分間としたこと以外は正極材料の製造例 1 と同様にして超音波処理を行って中間処理材料としての粉状の超音波処理済み材料 (4) を得、この超音波処理済み材料 (4) に対して正極材料の製造例 1 と同様の手法によって熱処理を行うことにより、粉状の正極材料 (4) を得た。

【0044】

得られた正極材料 (4) に対して、粉末 X 線回析を行うことによってマンガン酸リチウム粉末 (1) と同様の単一相であることを同定すると共に格子定数を確認し、また、ICP 発光分光分析を行うことによって金属組成比およびマンガンの価数を確認した。結果を下記の表 1 に示す。

【0045】

〔比較例 1〕

(正極材料の製造例 5)

正極材料の製造例 3 において、熱処理過程を経なかったこと以外は正極材料の製造例 2 と同様にして粉状の比較用正極材料 (1) を得た。

すなわち、比較用正極材料 (1) は、実施例 3 に係る中間処理材料、すなわち超音波処理済み材料 (2) と同様のものである。

【0046】

得られた比較用正極材料 (1) に対して、粉末 X 線回析を行うことによってマンガン酸リチウム粉末 (1) と同様の単一相であることを同定すると共に格子定数を確認し、また、ICP 発光分光分析を行うことによって金属組成比を確認した。結果を下記の表 1 に示す。

【0047】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
格子定数 (nm)		0.8232	0.8225	0.8230	0.8232	0.8226	0.8242
金属組成比	Li	1.002	0.996	0.987	1.006	1.009	1.025
	Mn	1.913	1.915	1.928	1.904	1.900	1.974
	Zn	0.0841	0.0887	0.0848	0.0893	0.090	—
Mn の価数		3.654	3.682	3.635	3.678	3.585	3.521

【0048】

表 1 には、実施例 1 ~ 実施例 4 および比較例 1 に係る結果と共に、「LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>」の欄において、マンガン酸リチウム粉末 (1) に対して、粉末 X 線回析を行うことによって確認された格子定数と、ICP 発光分光分析を行うことによって確認された金属組成比およびマンガンの価数とを示した。

【0049】

〔実施例 5〕

(正極の作製例 1)

正極活物質として実施例 1 において得られた正極材料 (1) を用い、この正極材料 (1) と、アセチレンブラック (AB) と、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを質

10

20

30

40

50



量比 5 : 2 : 2 の割合で混合することによって混合物を得、この混合物をニッケルメッシュよりなる集電体に塗布して加圧成形することにより、正極（以下、「正極（１）」とする。）を作製した。

【 0 0 5 0 】

（リチウム二次電池の作製例 1）

得られた正極（１）を用い、図 1 に示された構造に従って、四塩化リチウム（ $\text{LiCl}_4$ ）を濃度  $1 \text{ mol/l}$  で含有する、プロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）とが体積比 1 : 1 の割合で混合されてなる溶液よりなる電解液が充填された容器内に、正極、リチウム箔よりなる負極、ポリプロピレンよりなるセパレーターおよびチウム箔よりなる参照極が配設されてなる構成のリチウム二次電池（１）を作製した。

10

【 0 0 5 1 】

得られたリチウム二次電池（１）について、初期放電量を測定した後、 $0.2 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で電流を供給することによって電圧が  $4.3 \text{ V vs. Li}$  に到達するまで充電を行い、充電された状態から電圧が  $3.5 \text{ V vs. Li}$  になるまで放電を行うという条件で充電および放電を繰り返し、6 サイクル後と 50 サイクル後の各々の放電容量を測定し、これらの測定値から 6 サイクル後と 50 サイクル後の各々の放電容量維持率を算出した。結果を下記の表 2 に示す。

また、50 サイクルが終了した後、リチウム二次電池（１）の正極を構成する正極活物質の格子定数を X 線回析によって確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を ICP 発光分光分析により確認した。結果を下記の表 2 に示す。

20

【 0 0 5 2 】

〔実施例 6〕

（正極の作製例 2）

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料（１）に代えて実施例 2 において得られた正極材料（２）を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極（以下、「正極（２）」とする。）を作製した。

【 0 0 5 3 】

（リチウム二次電池の作製例 2）

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極（１）に代えて正極（２）を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にしてリチウム二次電池（２）を作製した。

30

【 0 0 5 4 】

得られたリチウム二次電池（２）について、実施例 5 と同様の手法により、6 サイクル後と 50 サイクル後の各々の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の格子定数を確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

〔実施例 7〕

（正極の作製例 3）

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料（１）に代えて実施例 3 において得られた正極材料（３）を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極（以下、「正極（３）」とする。）を作製した。

40

【 0 0 5 6 】

（リチウム二次電池の作製例 3）

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極（１）に代えて正極（３）を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にしてリチウム二次電池（３）を作製した。

【 0 0 5 7 】

得られたリチウム二次電池（３）について、得られたリチウム二次電池（２）について

50

、実施例 5 と同様の手法により、6 サイクル後と 50 サイクル後の各々の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の格子定数を確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【0058】

〔実施例 8〕

(正極の作製例 4)

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料 (1) に代えて実施例 4 において得られた正極材料 (4) を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極 (以下、「正極 (4) 」) とする。) を作製した。

【0059】

(リチウム二次電池の作製例 4)

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極 (1) に代えて正極 (4) を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にしてリチウム二次電池 (4) を作製した。

【0060】

得られたリチウム二次電池 (4) について、得られたリチウム二次電池 (2) について、実施例 5 と同様の手法により、50 サイクル後の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の格子定数を確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【0061】

〔比較例 2〕

(正極の作製例 5)

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料 (1) に代えて比較例 1 において得られた比較用正極材料 (1) を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極 (以下、「比較用正極 (1) 」) とする。) を作製した。

【0062】

(リチウム二次電池の作製例 5)

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極 (1) に代えて比較用正極 (1) を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にして比較用リチウム二次電池 (1) を作製した。

【0063】

得られた比較用リチウム二次電池 (1) について、実施例 5 と同様の手法により、50 サイクル後の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の格子定数を確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【0064】

〔比較例 3〕

(正極の作製例 6)

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料 (1) に代えて正極材料の製造例 1 において、超音波処理過程を経なかったこと以外は正極材料の製造例 1 と同様にして得られた比較用の正極材料を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極 (以下、「比較用正極 (2) 」) とする。) を作製した。

【0065】

(リチウム二次電池の作製例 6)

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極 (1) に代えて比較用正極 (2) を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にして比較用リチウム二次電池 (2) を作製した。

【0066】

得られた比較用リチウム二次電池 (2) について、実施例 5 と同様の手法により、50 サイクル後の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の

10

20

30

40

50

格子定数を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

〔 比較例 4 〕

( 正極の作製例 7 )

正極の作製例 1 において、正極活物質として正極材料 ( 1 ) に代えてマンガン酸リチウム粉末 ( 1 ) を用いたこと以外は正極の作製例 1 と同様にして正極 ( 以下、「比較用正極 ( 3 ) 」とする。 ) を作製した。

【 0 0 6 8 】

( リチウム二次電池の作製例 7 )

リチウム二次電池の作製例 1 において、正極として正極 ( 1 ) に代えて比較用正極 ( 3 ) を用いたこと以外はリチウム二次電池の作製例 1 と同様にして比較用リチウム二次電池 ( 3 ) を作製した。

【 0 0 6 9 】

得られた比較用リチウム二次電池 ( 3 ) について、実施例 5 と同様の手法により、6 サイクル後と 50 サイクル後の各々の放電容量維持率を算出し、また、50 サイクルが終了した後の正極活物質の格子定数を確認すると共に、マンガンの電解液中における溶出量を確認した。結果を下記の表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2	比較例 3	比較例 4
容量維持率 (%)	6 サイクル後	98.7	97.0	98.6	—	—	—	93.7
	50 サイクル後	90.7	73.4	87.7	88.0	64.4	62.1	57.9
初期放電容量 (mAh/g)		91.50	86.04	84.76	87.63	95.8	105.0	125.6
放電容量 (mAh/g)	6 サイクル後	90.3	83.4	83.5	—	—	—	117.8
	50 サイクル後	83.07	63.16	74.38	77.17	61.7	65.2	72.74
格子定数 (nm)	50 サイクル後	0.8221	0.8193	0.8170	0.8158	0.8191	0.8188	0.8206
	サイクル前	0.8232	0.8225	0.8230	0.8232	0.8226	—	0.8242
	変化量	0.0011	0.0032	0.0060	0.0074	0.0035	—	0.0036
Mn 溶出量 (ppm)		0.0543	0.0559	0.0563	0.0579	0.0593	—	0.0593

【 0 0 7 1 】

表 2 において、格子定数の項においては、「50 サイクル後」として、50 サイクル後に確認したリチウム二次電池の正極を構成する正極活物質の格子定数を示すと共に、「サイクル前」として、正極の作製に構成材料として用いた正極活物質の格子定数 ( 表 1 参照 ) と、「変化量」として、サイクル前における格子定数と 50 サイクル後の格子定数との差を示す。

【 0 0 7 2 】

以上の結果から、実施例 1 ~ 4 に係る正極材料を正極活物質として用いた、実施例 5 ~ 8 のリチウム二次電池は、50 サイクル後においても高い容量維持率が得られていることから、優れたサイクル特性を有するものであることが確認された。

また、これらの実施例 5 ~ 8 のリチウム二次電池においては、比較例 4 に係る、正極活

物質としてスピネル型マンガン酸リチウムを用いたリチウム二次電池に比して、50サイクル後においても電解液中に溶出されるマンガンの溶出量が小さく、サイクル数の増加に伴うマンガンの電解質中への溶解が抑制されていることが確認された。

ここに、特に実施例5および6のリチウム二次電池においては、50サイクル後においても正極を構成する正極活物質の格子定数の変化量が小さいことから、当該正極活物質が安定した構造を有するものであることが確認できた。この実施例5および6に係る正極活物質の構造安定性は、当該正極活物質の半値幅をサイクル前と50サイクル後に測定することによって算出された変化量（以下、「半値幅変化量」ともいう。）が、比較例4に係る正極活物質に比して小さいことから確認することができた。また、実施例7および8のリチウム二次電池においては、正極を構成する正極活物質の半値幅変化量が、比較例4に係る正極活物質に比して小さいことから、当該正極活物質が安定した構造を有するものであることが確認できた。

10

更に、実施例1～4の正極材料の製造方法によれば、最終的に得られる正極材料は、その金属組成にリチウムおよびマンガンと共に亜鉛が含まれており、スピネル型マンガン酸リチウムとは異なる格子定数およびマンガンの価数を有するものであることから、スピネル型マンガン酸リチウムにおけるマンガン原子の一部が亜鉛原子に置換されてなる構造を有するものであることが確認された。また、超音波処理過程において得られる中間処理材料も、その金属組成にリチウムおよびマンガンと共に亜鉛が含まれており、スピネル型マンガン酸リチウムとは異なる格子定数およびマンガンの価数を有するものであることから、スピネル型マンガン酸リチウムにおけるマンガン原子の一部が亜鉛原子に置換されてなる構造を有するものであることが確認された。

20

従って、実施例1～4の正極材料の製造方法によれば、リチウム二次電池を優れたサイクル特性を有するものとするのできる正極材料を容易に得られることが確認された。

【0073】

また、実施例1に係る正極材料を正極活物質として用いた、実施例5のリチウム二次電池は、初期放電容量が大きく、特に優れたサイクル特性を有するものであることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明のリチウム二次電池の構成の一例を示す説明図である。

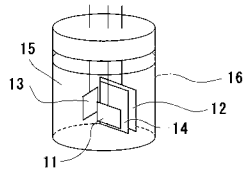
30

【符号の説明】

【0075】

- 1 1 正極
- 1 2 負極
- 1 3 参照極
- 1 4 セパレーター
- 1 5 電解液
- 1 6 容器

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2005-510017(JP,A)  
特開2000-306577(JP,A)  
特開2005-310744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505  
H01M 4/36