

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-503102

(P2007-503102A)

(43) 公表日 平成19年2月15日(2007.2.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5 HO 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5 HO 5 0
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-529498 (P2006-529498)	(71) 出願人	302046528
(86) (22) 出願日	平成16年5月27日 (2004. 5. 27)		ナショナル・リサーチ・カウンシル・オブ・カナダ
(85) 翻訳文提出日	平成18年1月30日 (2006. 1. 30)		カナダ国、ケイ1エイ・Oアール6 オンタリオ州、オタワ、モントリオール・ロード 1200
(86) 国際出願番号	PCT/CA2004/000770	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02004/107480		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成16年12月9日 (2004. 12. 9)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/473, 476		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成15年5月28日 (2003. 5. 28)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムセルおよびバッテリー用の酸化リチウム電極

(57) 【要約】

非水性リチウムセルまたはバッテリー用酸化リチウム正電極を開示。この正電極は、積層構造を有し、内部酸化または外部酸化後の全体組成が $Li_x Mn_y M_{1-y} O_2$ であって、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 1$ 、Mnが4+の酸化状態であり、Mは第一列遷移金属すなわちTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuまたは上記構造を過度に崩壊させずに該構造に挿入するのに適したイオン半径を有する他のカチオンすなわちAl、Mg、Mo、W、Ta、Si、Sn、Zr、Be、Ca、Ga、Pのうちの1種以上である。本発明の材料をリチウムセルに適用した例を開示。本発明の材料の製造方法を開示。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層結晶構造を有し、全体組成式が $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{M}_{1-y} \text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 1$ 、Mn が 4+ の酸化状態であり、M が 1 種以上の遷移金属またはその他のカチオンである酸化リチウム電極組成物および構造体。

【請求項 2】

請求項 1 において、M が他の全ての第一列遷移金属すなわち Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni および Cu と、適切なイオン半径を持つ他のカチオンすなわち Al、Mg、Mo、W、Ta、Si、Sn、Zr、Be、Ca、Ga および P とから選択され、ただし Ni 単独ではない、ことを特徴とする材料。

10

【請求項 3】

請求項 1 において、M が第一列遷移金属すなわち Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni および Cu と、Al、Mo、W、Ta、Ga および Zr のような他の金属カチオンとから選択された 1 種以上の遷移金属または他のカチオンであることを特徴とする材料。

【請求項 4】

請求項 1 において、M が第一列遷移金属と Al とから選択された 1 種以上の遷移金属または他の金属カチオンであることを特徴とする材料。

【請求項 5】

先行する請求項のいずれかの材料の、リチウムイオンセル等の非水性 Li セルの正電極としての使用。

20

【請求項 6】

組成式が $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{M}_{1-y} \text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 2$ 、Mn が 4+ の酸化状態であり、M が 1 種以上の遷移金属またはその他のカチオンである材料の作製方法において、組成が $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{M}_{1-y} \text{O}_2$ 、x は 0 以上、M は 1 種以上の遷移金属または他のカチオンである材料をリチウムイオンセル中のカソードとして準備し、そして該セルに高電圧で充電することを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 において、M が他の全ての第一列遷移金属すなわち Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni および Cu と、適切なイオン半径を持つ他のカチオンすなわち Al、Mg、Mo、W、Ta、Si、Sn、Zr、Be、Ca、Ga および P とから選択され、ただし Ni 単独ではない、ことを特徴とする方法。

30

【請求項 8】

請求項 6 において、M が第一列遷移金属すなわち Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni および Cu と、Al、Mo、W、Ta、Ga および Zr のような他の金属カチオンとから選択された 1 種以上の遷移金属または他のカチオンであることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 6 において、M が第一列遷移金属と Al とから選択された 1 種以上の遷移金属または他の金属カチオンであることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項において、上記高電圧が $4.4 \text{ V} \sim 5 \text{ V}$ の範囲内であることを特徴とする方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水性リチウムセルおよびバッテリー用の酸化リチウム正電極に関する。より詳しくは、本発明は酸化リチウム電極組成物および構造体であって、内部酸化後または外部酸化後の全体組成が $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{M}_{1-y} \text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 1$ であって、M が上記構造体を過度に崩壊させずに挿入可能な適切なイオン半径を持つ 1 種以上の遷移金属または他の金属カチオンである。同様な構造体に嵌め込み可能であることが見出されているカチオンとしては、全ての第一列遷移金属、Al、Mg、Mo、W

50

、Ta、Si、Sn、Zr、Be、Ca、Ga、Pがある。望ましいカチオンとしては、第一列遷移金属のうちでTi、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cuなどと、Al、Mg、Mo、W、Ta、Ga、Zrなどの他の金属がある。最も望ましいカチオンとしては、Co、Ni、Ti、Al、Cu、Fe、Mgがある。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンバッテリーのカソードとして用いられるものの代表である層状酸化リチウムの理論的なキャパシティーは、現実に達成されるキャパシティーに比べて遥かに大きい。リチウムイオンバッテリーの理論的キャパシティーは、全てのリチウムが構造体の内外を可逆的に循環可能であるとした場合に実現されるキャパシティーである。例えばLiCoO₂は、理論キャパシティーが274mAh/gであるのに対して、電気化学セル中で達成される代表的なキャパシティーは160mAh/g程度に過ぎず、理論値の58%である。Co³⁺の一部をNiのような他の3価のカチオンで置換すると、180mAh/g程度の若干大きな値が得られる(Delams, Saadoun and Rougier, J.Power Source, vol. 43-44, pp. 595-602, 1993)。

【0003】

これよりも複雑なCo、Ni、Mn系の材料、特にLiCo_{1/3}Ni_{1/3}O₂について、Ohzukuが詳細に検討している。その報告によると、200mAh/gのキャパシティーが得られ、熱安定性も良好であった(Ohzuku et al. 米国特許出願10/242,052)。

【0004】

MがCo、Ni、Mnの組合せであるLiMO₂のR-3m構造について、他に下記文献がある。

【0005】

Yabuuchi and Ohzuku, Journal of Power Sources, volumes 119-121, 1 June 2003, pages 171-174.

Wang et al., Journal of Power Sources, volumes 119-121, 1 June 2003, pages 189-194.

Lu et al., electrochemical and Solid State Letters, v4(2001), A200-203.

その他、Li₂MO₃とLiM'O₂との固溶体をベースとした多くの層状構造体がりチウムイオンバッテリーの正電極として提案されている。上記でMはMn⁴⁺またはTi⁴⁺であり、M'は第一列遷移金属カチオンまたはその組合せであり、平均の酸化状態が3+である(米国特許6,677,082B2: Thackery et al.および米国特許出願09/799,935: Kieu and Ammundsen)。これらのざいりょうのキャパシティーは組成によって大きく変動するが、概ね110~170mAh/g程度の範囲内である。

【0006】

これに対して、Li₂MnO₃とNiOまたはLiMn_{0.5}Ni_{0.5}OでMn⁴⁺および²⁺酸化状態のNiを含むものの固溶体は、例外的に大きいキャパシティーを発揮する。特に、Li₂MnO₃とLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂との固溶体は、ある組成について2.5V/4.6V間のサイクルで室温では200mAh/g、55℃では240mAh/gのキャパシティーが観測された(Shin, Sun and Amine, Journal of Power Sources, v112(2002) 634-638)。同様に、Lu and Dahnの報告(J. Electrochem. Soc. v149(2002), A815-822)によると、Li₂MnO₃とNiOとの固溶体は、セルを4.8Vまで充電したときに、ある組成で230mAh/gに近い可逆的なキャパシティーが達成された。この材料は3.0V/4.4V間のサイクルで観測されたキャパシティーは遥かに小さく、組成によって85~160mAh/g程度の変動をした。Li₂MnO₃とLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂との固溶体は、4.4Vより高電圧に充電すると内部変態が生ずるのが観察された。その結果得られた材料は遥かに高い可逆的キャパシティーを持つことが分かった。

【0007】

これまでに報告されている例外的な高キャパシティーはいずれも4.4Vより高電圧に

充電した後で達成されており、用いた材料は積層構造の固溶体であって、4+の酸化状態のMnと2+の酸化状態のNiを含むものであった。より典型的には、上記のように高電圧に充電することは、カソード材料の電気化学特性にとって極めて有害である。

【0008】

本発明は、4.4Vより高電圧に充電することにより電気化学セル内での酸化により内部形成されるか、または、化学酸化により外部形成される酸化リチウムにより、可逆的なリチウム挿入のための例外的に高いキャパシティーを発揮する新規な組成物を提供する。

【0009】

特に、本発明においては、 Ni^{2+} を全く含有しない、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 との固溶体のような組成物が、高電圧に充電することによって重度に酸化した後に非常に大きなキャパシティーを発揮することができる。

【発明の開示】

【0010】

本発明は、4.4Vより高電圧に充電することにより電気化学セル内での酸化により内部形成されるか、または、化学酸化により外部形成される酸化リチウムにより、可逆的なリチウム挿入のための例外的に高いキャパシティーを発揮する新規な組成物を提供する。

【0011】

特に、本発明においては、 Ni^{2+} を全く含有しない、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 との固溶体のような組成物が、高電圧に充電することによって重度に酸化した後に非常に大きなキャパシティーを発揮することができる。

【0012】

本発明の一態様によれば、全体組成式が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 1$ 、Mnが Mn^{4+} であり、Mが1種以上の遷移金属またはその他のカチオンであって構造を過度に崩壊させずに該構造に挿入するのに適したイオン半径を持つ、新規な酸化リチウム材料が提供される。

【0013】

本発明の他の態様によれば、本発明の新規な材料はリチウムイオンセルまたはバッテリーのような非水性リチウムセル内の正電極として有用な積層結晶構造体である。

【0014】

本発明の他の態様によれば、全体組成式が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 1$ であり、Mが1種以上の遷移金属または他のカチオンであって材料構造の過度の崩壊をもたらさずに該構造中に挿入されるのに適したイオン半径を持っている、新規な酸化リチウム材料を製造する方法であって、下記の工程：文献（Das, Material Letters, v47(2001), 344-350）に最初に報告されている周知の「蔗糖法」の改良版を用いて高リチウム含有量の前駆体を用意する工程、および、次いで内部酸化または外部酸化によって組成および構造を改変する工程を含む方法が提供される。この改変は、 Li_2MnO_3 と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ またはNiOとの固溶体相に4.4V以上、望ましくは4.4～5Vの範囲内の電圧まで充電した際に生ずる内部変態を含んでいる。

【0015】

本発明者は、Mn-Ni系について従来報告されている特異なキャパシティーは、従来考えられていたよりもっと多様性を含む過程であることを見出した。この系の材料では、Niカチオンに代えまたは加えて、多くの金属イオンが作用可能である。その選択は、「イオン半径」すなわち材料の構造を過度に崩壊させずに該構造中に嵌め込み可能であるか否かということに基づいている。同様の構造に嵌め込み可能であることが分かったカチオンとしては、全ての第一列遷移金属と、Al、Mg、Mo、W、Ta、Si、Sn、Zr、Be、Ca、Ga、Pがある。望ましいカチオンは、第一列遷移金属としてTi、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cuと、他の金属としてAl、Mg、Mo、W、Ta、Ga、Zrである。これらの成分を用いた組成は、知見可能な範囲内の酸化状態についての従来の観点に基づいて算出された従来の理論的キャパシティーを超えた、非常に高いキャパシティーを発揮できる。例えば、従来は Mn^{4+} も O^{2-} も適用条件下では酸化されないと

仮定されていた。上記の成分によるキャパシティーは、このような仮定に基づく計算値を超えている。また、電気化学的に不活性な Al^{3+} などの他のカチオンをこれらの成分で置換すると更に高いキャパシティーと安定なサイクルを得ることができる（実施例5）。加えて、 Al 添加は材料の平均充電電圧を増加させる効果があった。これら特異なキャパシティーの成因は、 Li_2MnO_3 含有量、特に Mn^{4+} の含有量であると考えられるし、上記の成分が高電圧下で電解質との間で有害な反応をしない安定性であると考えられる。

【0016】

$\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiCoO}_2$ 固溶体系列のうち幾つかの組成物については既に報告されている。しかし、これまでの検討においては、この系列の材料に4.4Vより高電圧に充電しておらず、 Mn^{4+} についてはキャパシティーが低下することが報告されている（Numata and Yamanaka, Solid State Ionics, vol. 118(1999) pp. 117-120; Numata, Sakai and Yamanaka, Solid State Ionics, vol. 117(1999) pp. 257-263）。

【0017】

Zhan et al (Journal of Power Sources, v117(2003), 137-142) は、 Mn を Ti で置換した材料の挙動について記載している。「不活性な」 Li_2TiO_3 は放電キャパシティーに致命的な影響を持つことが見出された。

【0018】

Li_2MnO_3 を LiMO_2 の添加により広い範囲で化学的改変を行なった場合、例外的に大きい放電キャパシティーが得られた。これら組成物のほとんどはこれまでに報告されておらず、新規な材料系列を代表する。

【0019】

試験した新規な材料の幾つかは、従来では説明がつかないキャパシティーを発揮した。試験結果からは、組成を比較的小さく変動させることによって、放電電圧が調整可能であることも分かった。

【0020】

より複雑な新規材料の幾つかは、同一の結晶学的サイトに属する5種類の系列があった。多くの標準的な合成技術では単一相材料を得るのに十分な均質性が達成できない。このレベルの均質性を達成するために本発明において用いた合成技術は、改良版「蔗糖法」に基づいた分散／燃焼法と高エネルギーボールミリングである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、積層結晶構造を有し、全体組成式が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表され、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 Mn が4+の酸化状態であり、 M が該構造を過度に崩壊させずに該構造に挿入するのに適したイオン半径を有する1種以上の遷移金属またはその他のカチオンである、非水性リチウムセル用の酸化リチウム正電極に関する。

【0022】

同様の構造中に嵌め込み可能であることを見出したカチオンとしては、全ての第一列遷移金属と、 Al 、 Mg 、 Mo 、 W 、 Ta 、 Si 、 Sn 、 Zr 、 Be 、 Ca 、 Ga 、 P がある。望ましいカチオンは、第一列遷移金属のうちで Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu と、他の金属のうちで Al 、 Mo 、 W 、 Ta 、 Ga 、 Zr がある。最も望ましいカチオンは、 Co 、 Ni 、 Ti 、 Fe 、 Cu 、 Al である。

【0023】

各実施例に記載した広い範囲の組成間で電気化学的な性質が類似しているのは共通のメカニズムが作用しているためであろう。これらの材料で観測されたキャパシティーは、同じ組成について知見可能な酸化状態に対する従来の観点に比べて非常に大きい値である。それが特に顕著なのは、 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 との固溶体で Ni^{2+} が全く存在せず Co が3価の状態にある組成である。

【0024】

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の組成の場合、理論キャパシティー

10

20

30

40

50

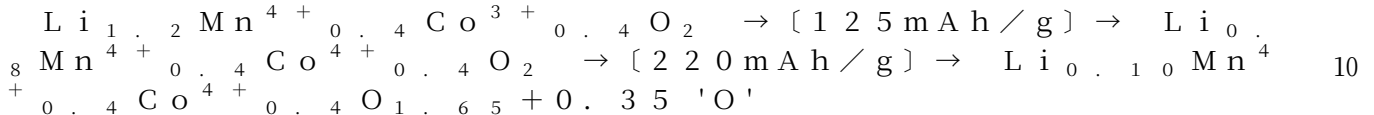
ーは下記のようになるはずである。

【0025】



900℃で焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ に、低電流で4.6Vまで傾斜充電(taper-charged)した場合、1回目の充電キャパシティーは345mAh/gであったので、理論値と差は220mAh/gである。酸化される種は酸化物であり、他の成分ではないと仮定すると、下記のようになる。

【0026】



$\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{1.675}$ は、等価な形として $\text{Li}_{0.125}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ と既述することができ、元の活性材料の質量について補正した値として約240mAh/gの理論放電キャパシティーを持つ。このメカニズムが、2サイクル目以降の電圧プロファイルが違ってくる原因であろう。1つの興味深い観測結果として、2回のフルサイクル後の $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ の電圧曲線は、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (Kajiyama et al, Solid State Ionics, v149(2002)39-45)の電圧曲線と非常に類似しており、どちらの材料も充電曲線の初期では低電圧であるという特徴がある。更に、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ の電圧曲線は一度形成工程が完了してしまうと $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の電圧曲線 (Makimura and Ohzuka, Journal of Power Sources, v199-121(2003)156-160)と類似している。 20

【0027】

高電圧に充電する形成工程の後に、新たに内部形成されたカソード材料は長時間に渡って95～98%に達する可逆性でサイクルできる。この挙動は、化学的手段で作製した $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ に比べて明らかに優れており、 o-LiMnO_2 を充放電サイクルして内部形成した LiMn_2O_4 スピネル (Gummow et al, Materials Research Bulletin, v28(1993)1249-1255)に類似している。Al添加材(表1参照)の放電キャパシティーおよびキャパシティー保持率は、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.375}\text{Al}_{0.125}\text{O}_2$ の内部形成を前提とした理論キャパシティー204mAh/gに対して非常に良好である。 30

【0028】

Mn^{4+} を含有させると、熱安定性、電圧安定性、高温サイクル性、放電キャパシティーが向上すると報告されている。

【0029】

作製した、より複雑な材料の幾つかは、異なる5種が単一の結晶学的サイトを分け合っている。多くの標準的な合成技術では、単相材料を得るのに十分な均質性が達成できない。このレベルの均質性を達成するために本発明で用いた合成技術は、キレート法をベースとして分散/燃焼技術と高エネルギーボールミル法とを組み合わせた技術である。この方法は、文献 (Das, Materials Letters, v47(2001), 344-350)を出典とする蔗糖法ベースに改変した方法であり、結晶粒子サイズ<100nmの複合酸化物材料を容易に製造することができる。 40

【0030】

以下に、積層結晶構造を有し、内部酸化または外部酸化後の全体組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ で表され、 $x \leq 0.20$ 、Mnが4+の酸化状態であり、Mが適切な半径を持つ1種以上の遷移金属またはその他のカチオンである、非水性リチウムセル用の酸化リチウム正電極の実施例により、本発明の原理を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【実施例】

【0031】

〔実施例〕

本実施例では、 $[(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - x\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2]$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 固溶体系列の諸材料の代表的な合成手順を説明する。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 を所定モル比で水に完全に溶解させた。全カチオンモル量に対して50%より多いモル量の蔗糖を添加した。濃硝酸で溶液のpHをpH1に調整した。溶液を加熱して水分を蒸発させた。水分がほとんど蒸発し尽くして粘性溶液とした後に更に加熱した。この段階で液は発泡し炭化し始めた。炭化が完了すると、炭素質の固体マトリクスは自然発火した。残留灰分を空气中にて800℃、740℃または900℃で、6時間か焼した。図1は $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - x\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 固溶体系列を示す3元状態図であり、合成した材料を黒塗りの菱形で示した。

10

【0032】

CuK α 線を用いた粉末X線回折により各材料を解析した。前駆体である灰分中には見反応の Li_2CO_3 が含まれていた。これに対し、空气中800℃×6時間のか焼後は、生成した材料の回折パターンに Li_2CO_3 の痕跡は全く認められなかった。

【0033】

図2および図3に、それぞれ $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列の材料および $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列の材料のX線回折パターンを示す。これらの系列は図1中の垂直および水平の各タイラインに対応している。か焼後の材料には Li_2CO_3 による反射は全く見られず、各材料とも完全に反応していることが示されている。図2の材料は、 Li_2MnO_3 に似たパターンから層状R-3mに似たパターンへの変化を示している。図3の材料は、いずれも Li_2MnO_3 に似たパターンのままである。

20

【0034】

〔実施例2〕

実施例1で生成した材料から電極を作製した。すなわち、実施例1で得た酸化物材料：約78wt%、グラファイト：7wt%、Super S：7wt%、ポリ（ビニリデン・フロライド）を、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に混合してスラリーにした。このスラリーをアルミニウム фоль上に乗せて、85℃で乾燥させた後、プレス加工して円形の電極を打ち出した。2325コインセル機を用い、アルゴンを充填したグローブ・ボックス内で、得られた電極を電気化学セル内に組み込んだ。リチウム箔をアノードとし、多孔質ポリプロピレンをセパレータとし、1Mの LiPF_6 を1：1のジメチル・カーボネート（DMC）とエチレン・カーボネート（EC）の電解質溶液の中に入れた。セパレータを充填するのに総量70 μl の電解質を用いた。得られた各セルについて、室温にて、活性物質1g当り10mAの一定電流で2.0Vと4.6Vの間で充放電サイクルを行なった。表1に、1サイクル目と30サイクル目のキャパシティー実測値を示す。図4に、実施例1において800℃のか焼により生成した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列の材料について最初の3サイクルの電気化学的挙動を示す。図4に示した電圧曲線は、形成工程が早い回のサイクルで起きていることを示している。 $x=0.1$ 、 0.2 、 0.3 の場合、形成工程は1サイクル後に完了しており、それ以降は高キャパシティー・高可逆性でサイクルが進行している。最終的に望みの材料は、化学的に敏感化した組成ではなくて、酸化により形成されたものである。 $x=0.4$ の場合、この形成には1サイクルより多いサイクルが必要であり、2回目の充電時にはリチウムの抽出も増加する。 $x=0.0$ の場合のセル分極は、形成過程が極めてゆっくり進行するので、電圧を上げるか粒子径を小さくする必要のあることを示している。

30

40

【0035】

図5～7に、740℃、800℃、900℃でか焼された $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の各材料の放電キャパシティーを示す。図から、放電キャパシティーの挙動は組成とか焼温度の両方で変わることが分かる。ここに示した各材料は、遷移金属の含有量が従来のリチウムカソードバッテリーよりもかなり少ない。遷移金属の含有量が製造コストにかなりの影響を及ぼすことを考えると、ここに示したリチウムバッテリ

50

ー用カソード材料すなわち LiMnO_2 が通常有する遷移金属 (TM) 含有量に対するキャパシティーを比較することが有用である。すなわち、図5～7において追加したプロットは遷移金属単位量当りの放電キャパシティーを示す。 $\text{Li}:\text{TM}$ の比が、従来のリチウム・バッテリー・カソード材料で1:1であったのに対して、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列は1.2:0.8であるため、遷移金属単位量当りのキャパシティーを得るためのスケールファクターが $1/0.8 = 1.25$ である。 $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 固溶体系列の他の材料、例えば $\text{Li}_{1.158}\text{Mn}_{0.316}\text{Ni}_{0.263}\text{Co}_{0.263}\text{O}_2$ は、スケールファクターが $1/0.828 = 1.188$ である。

【0036】

極限まで充電した状態の組成は、早い回での非可逆性を考慮した総充電キャパシティーと、各カチオン含有量についての原子吸光分光法から得られた結果とを用いて計算できる。 LiMnO_2 組成での総カチオン含有量を2として、原子吸光比を算出した。 800°C でか焼した $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列の材料について、上記計算の結果を表2に示す。

【0037】

この結果から、 $x = 0.1$ 、 0.2 、 0.3 の組成では充電後の材料はリチウム含有量が0.2未満であり、 $x = 0.4$ の場合は0.2に非常に近いことが分かる。 $x = 0.0$ の材料は、同程度のリチウム低下 (delithiation) が達成できず、サイクル時のキャパシティーが低かった。

【0038】

〔実施例3〕

多くのリチウムバッテリー用カソード材料が良好な特性を高温で発揮できず、放電キャパシティーはサイクル回数の増加に伴い急速に減少する。本発明の材料の高温での電気化学挙動を評価した。室温に用いたものと同じセルを用いた。図8に、 800°C でか焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の 55°C での放電キャパシティーを示す。1サイクル目以降は、電解質の分解を回避するために電圧限界を下げた。2サイクル目以降は、非常に高い可逆性で非常に安定したキャパシティーを発揮している。 55°C での充放電サイクル続行中、平均放電電圧も全く安定していた。

【0039】

〔実施例4〕

実施例1にて 800°C のか焼により生成した $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - x\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 系列の組成物を用いて、実施例2と同様にして電気化学セルを作製した。得られた各セルを実施例2と同様に2.0Vと4.6Vの電圧限界値間で試験した。図9に $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 - x\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 系列の種々の組成について回折パターンを示し、図10に各組成についての電気化学特性を示す。図10には、遷移金属単位量当りに対して標準化した放電キャパシティーもプロットした。表3に、知見可能な酸化状態および構造の従来の観点に基づく理論キャパシティー値、蓄積充電量、完全充電時の極限リチウム含有量を示す。

【0040】

〔実施例5〕

置換成分を添加した組成についても検討した。図11に示すように、置換成分としてTi、Cu、Alを添加した材料も単一相として生成できた。これらの材料の生成も実施例1と同じくキレート法に基づくプロセスを行なったが、所要モル量の前駆体を添加した。すなわち、前駆体としては、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた。表1に、これら置換成分Al、Cu、Tiを添加した材料の1サイクル後と30サイクル後の放電キャパシティーを示す。Cu添加材およびTi添加材では放電キャパシティーが打撃を受けたが、キャパシティーはサイクル続行中、非常に安定していた。 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ はAl添加量が非常に多いため、非常に高い放電キャパシティーが得られ

10

20

30

40

50

た。従来のリチウムバッテリー用カソード材料ではこのように多量のAlを添加すると放電キャパシティーに大きな打撃を及ぼすと考えられていた。図12に、同じ材料について30サイクル目の充放電電圧曲線を示す。同図から、Ti添加は放電曲線に大きな影響を及ぼし、3.3V付近に明瞭な屈曲が生じていることが分かる。Al添加は平均放電電圧を増加させる効果がある。 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ はAl添加量が非常に多いため、放電キャパシティーが非常に大きく、30サイクル後で186mAh/gである。

【0041】

表3に、Al添加材、Ti添加材について、検知可能な酸化状態および構造の従来の観点に基づく理論キャパシティー値と、蓄積充電量、完全充電時の極限リチウム含有量を示す。 10

【0042】

〔実施例6〕

単一相の $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の生成には硝酸塩を用いる必要はない。X線回折の結果、前駆体として全て酢酸塩を用いるか、リチウム蟻酸塩と金属酢酸塩の組合せを用いれば、単一相の材料を生成できることが分かった。その他の生成条件は実施例1および実施例2と同じである。表1に、前駆体として硝酸塩を用いた場合およびリチウム蟻酸塩と酢酸塩の組合せを用いた場合の放電キャパシティーを示す。リチウム蟻酸塩と酢酸塩の組合せを用いた場合に特性が向上することが分かる。30サイクル後の放電キャパシティーは、硝酸塩の前駆体を用いた場合より約20mAh/g高い。 20

【0043】

〔実施例7〕

本実施例では、溶液ベースのキレート法以外の方法によって、同等の特性を持つ材料が生成できることを示す。 Li_2MnO_3 と LiCoO_2 をモル比1:1で混合し、高能率ボールミルで9時間混練した。得られた粉末に空気中にて740℃で6時間のか焼を施した。か焼前およびか焼後の材料をX線回折した結果、 Li_2MnO_3 の存在は認められなかった。か焼後の材料は単一相であり、混練した前駆体より結晶性が強かった。

【0044】

表1に示すように、ボールミルにより生成した材料の放電キャパシティーは、実施例2と同じサイクル条件下において、溶液ベースのキレート法により生成した材料とほぼ同等であった。 30

【0045】

【表 1】

表1 $\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ 系列の種々の組成についての1サイクル目と30サイクル目の放電キャパシティー。生成したままで内部酸化前の酸化リチウムの重量をベースにした計算値および遷移金属単位量当りに標準化した値を示す。

組成	1サイクル目の 放電キャパシティー (mAh/g)	1サイクル目の 放電キャパシティー [標準化] (mAh/g)	30サイクル目の 放電キャパシティー (mAh/g)	30サイクル目の 放電キャパシティー [標準化] (mAh/g)
実施例2 [740°C]				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$	134	168	184	230
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	175	219	192	240
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	232	290	192	240
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	180	225	177	222
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	189	236	164	205
実施例2 [800°C]				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$	143	179	159	199
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	183	229	202	253
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	199	249	200	250
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	207	259	186	233
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	193	241	172	215
実施例2 [900°C]				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$	154	193	152	190
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	148	185	147	184
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	152	190	174	218
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	192	240	203	254
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	206	258	203	244
実施例3				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (55°C)	225	281	195	244
実施例4				
$\text{Li}_{1.158}\text{Mn}_{0.316}\text{Ni}_{0.263}\text{Co}_{0.263}\text{O}_2$	186	221	173	205
$\text{Li}_{1.135}\text{Mn}_{0.270}\text{Ni}_{0.297}\text{Co}_{0.298}\text{O}_2$	175	202	159	184
$\text{Li}_{1.059}\text{Mn}_{0.118}\text{Ni}_{0.414}\text{Co}_{0.414}\text{O}_2$	197	209	147	156
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	162	162	143	143
実施例5				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	156	195	175	219
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	179	224	186	233
$\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.16}\text{Cu}_{0.04}\text{O}_2$	150	188	150	188
実施例6				
硝酸塩	208	260	186	233
Li蟻酸塩+酢酸塩	189	236	215	269
実施例7				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ (ミル混練)	196	245	167	209
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ (蔗糖法)	188	235	164	205

【表 2】

表2 800℃でか焼した $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列の材料の生成したままの状態および電気化学セル内で内部形成処理をした状態でのリチウム含有量。

x	Li含有量 (AA)	蓄積充電量 (mAh/g)	極限充電状態 でのLi含有量
0.0	1.162	263	0.32
0.1	1.146	298	0.20
0.2	1.174	308	0.20
0.3	1.158	334	0.09
0.4	1.172	301	0.20

10

【0047】

【表 3】

表3 800℃でか焼した $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--}(1-x)\text{LiMO}_2$ 系列の種々の組成について、理論キャパシティー、蓄積充電量、電気化学セル内で内部形成処理した後のリチウム含有量。

20

公称組成	充電キャパシティー 従来の理論値 (mAh/g)	蓄積充電量 実測値 (mAh/g)	極限充電状態 でのLi含有量
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	127	318	0.20
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	97	298	0.28
$\text{Li}_{1.158}\text{Mn}_{0.316}\text{Ni}_{0.263}\text{Co}_{0.263}\text{O}_2$	160	301	0.17
$\text{Li}_{1.135}\text{Mn}_{0.270}\text{Ni}_{0.297}\text{Co}_{0.298}\text{O}_2$	178	323	0.05
$\text{Li}_{1.059}\text{Mn}_{0.118}\text{Ni}_{0.414}\text{Co}_{0.414}\text{O}_2$	235	273	0.10

30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2$ 系三元状態図。菱形プロットは合成し検査した単一相材料を示す。

【図2】 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 固溶体系列の諸材料のX線回折パターン。

【図3】 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{--}x\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 系列の諸材料のX線回折パターン。

40

【図4】1800℃でか焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{--}x\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の諸材料について、室温での1回目の充電－放電サイクル。サイクルは10mA/gで2.0V－4.6V間で行なった。

【図5】740℃でか焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{--}x\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の諸材料の、充電前の酸化リチウムの質量から算出した放電キャパシティーであり、遷移金属の含有量に対して標準化した値である。

【図6】800℃でか焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{--}x\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の諸材料の、充電前の酸化リチウムの質量から算出した放電キャパシティーであり、遷移金属の含有量に対して標準化した値である。

【図7】900℃でか焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{--}x\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列の諸材

50

料の、充電前の酸化リチウムの質量から算出した放電キャパシティーであり、遷移金属の含有量に対して標準化した値である。図中に示したように、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ については3サイクル分について 30mA/g に変更した。

【図8】 800°C で焼した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の、充電前の酸化リチウムの質量から算出した 55°C における放電キャパシティーであり、遷移金属の含有量に対して標準化した値である。

【図9】 800°C で焼した $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体系列の諸材料のX線回折パターン。

【図10】 800°C で焼した $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体系列の諸材料の放電キャパシティー。

【図11】 800°C で焼した置換成分添加材のX線回折パターン。

【図12】 800°C で焼した種々の材料について30サイクル目の充放電電圧曲線。

10

【図1】

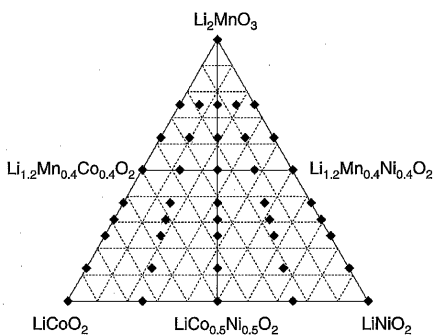


Figure 1

【図2】

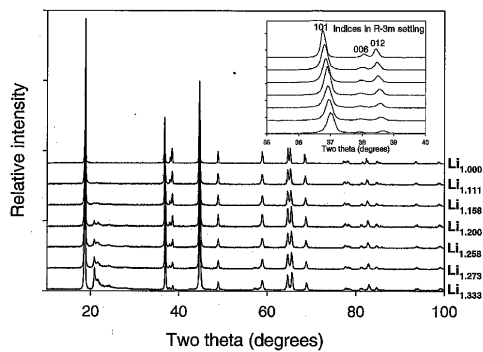


Figure 2

【図3】

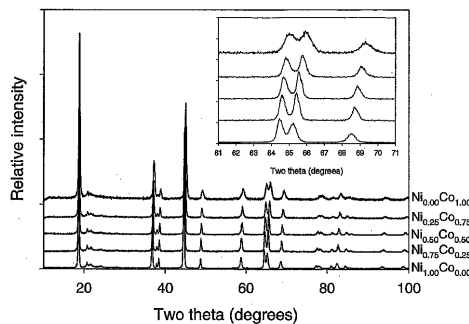


Figure 3

【図 4】

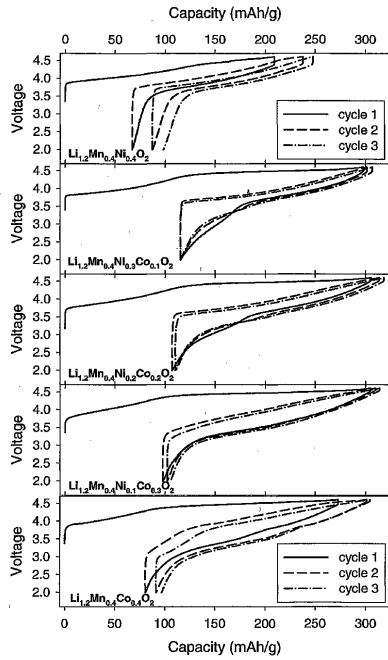


Figure 4

【図 5】

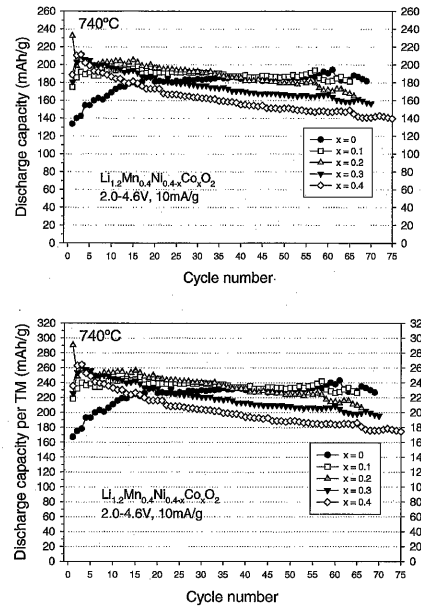


Figure 5

【図 6】

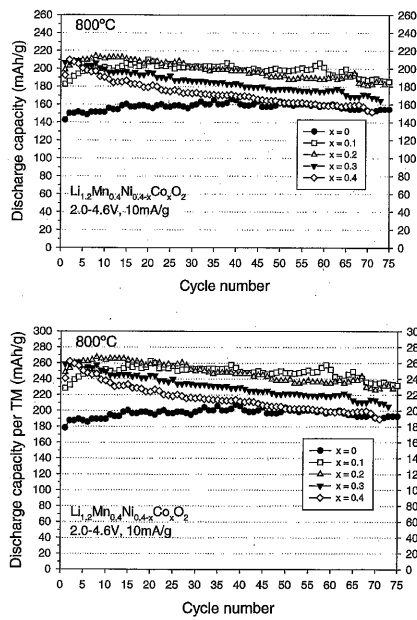


Figure 6

【図 7】

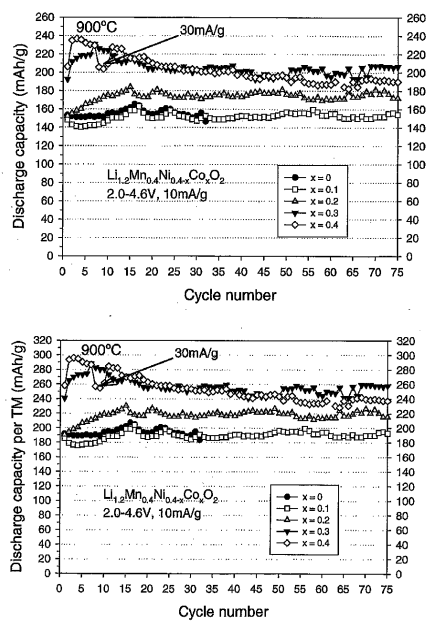


Figure 7

【図 8】

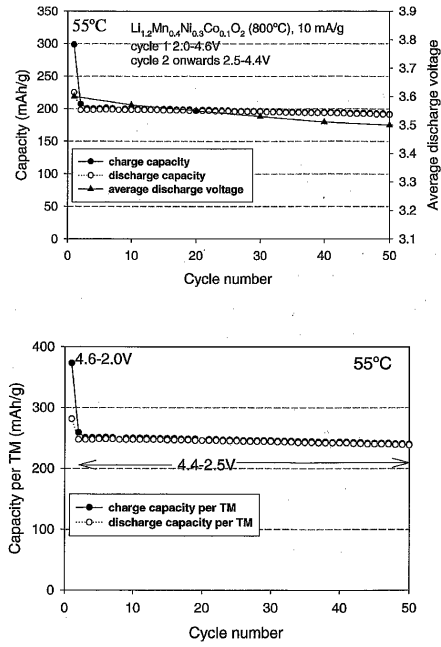


Figure 8

【図 9】

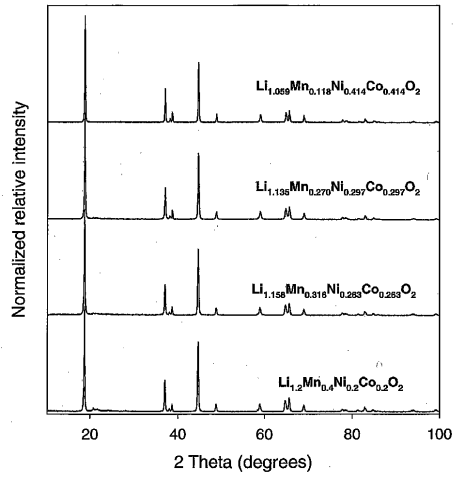


Figure 9

【図 10】

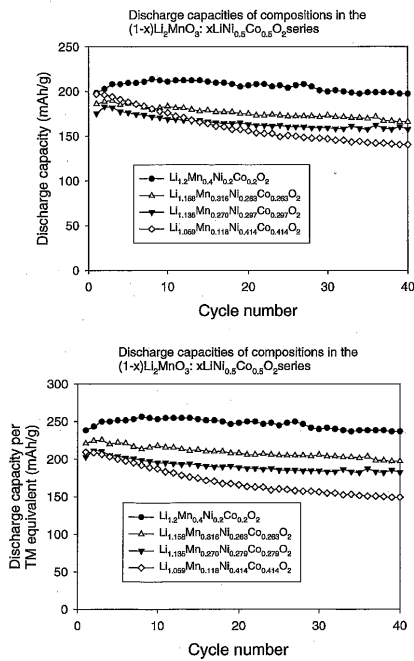


Figure 10

【図 11】

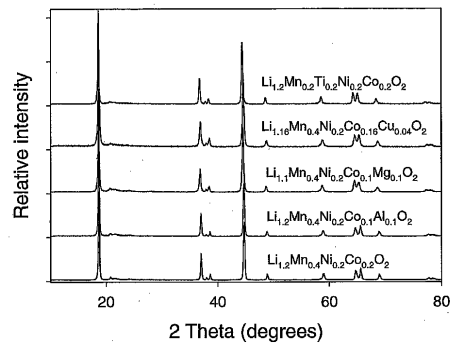


Figure 11

【図 12】

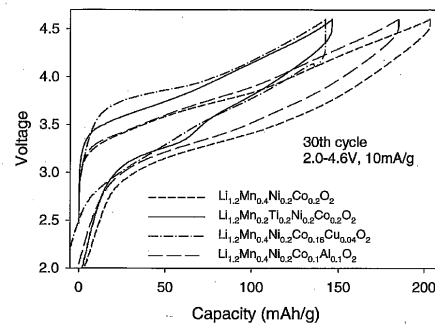


Figure 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA2004/000770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M4/48 H01M4/50 H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 023617 A (SEIMI CHEM CO LTD), 26 January 2001 (2001-01-26) abstract	1-10
X	WO 01/28010 A (YOO, YEONG-CHANG; SEUNG, DO-YOUNG; DAVIDSON, ISOBEL) 19 April 2001 (2001-04-19) page 14, lines 26-28 examples 2,4	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2005

Date of mailing of the international search report

08/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 1, 8010 P, Munich 8
D-85233 Munich, Germany
Tel: +49 89 3 900 1
Fax: +49 89 3 900 2100

Authorized officer

JOHN J. HARRIS

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/CA2004/000770

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001023617	A	26-01-2001	NONE	
WO 0128010	A	19-04-2001	AU 2789500 A	23-04-2001
			WO 0128010 A1	19-04-2001
			EP 1149427 A1	31-10-2001
			JP 2003511827 T	25-03-2003
			TW 463408 B	11-11-2001
			US 6753110 B1	22-06-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100113918

弁理士 亀松 宏

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウィットフィールド, パメラ

カナダ国, オンタリオ ケー1エム 2シー8, オタワ, スプリングフィールド ロード 124
, アpartment 512

(72)発明者 デイビッドソン, イソベル

カナダ国, オンタリオ ケー4エー 2エックス7, オーリンズ, デリア クレセント 1569

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 BJ12 CJ16 DJ17

HJ02 HJ18

5H050 AA08 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB12 DA02 FA02 FA19

GA18 HA02 HA18