

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4205308号
(P4205308)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 G 53/00 (2006.01) C O 1 G 53/00 A
H O 1 M 4/48 (2006.01) H O 1 M 4/48 1 O 2

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-515833 (P2000-515833)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成10年2月17日 (1998.2.17)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2001-519313 (P2001-519313A)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成13年10月23日 (2001.10.23)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/003289		センター
(87) 国際公開番号	W01999/019255	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成11年4月22日 (1999.4.22)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年2月16日 (2005.2.16)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	08/950,628		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成9年10月15日 (1997.10.15)	(74) 代理人	100087871
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極として有用なニッケル含有化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物。

【請求項 2】

(a) 式 $Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物をステップ (c) 後に生成させるようにそれぞれの相対量が選択される、(i) クロム源、(ii) ニッケル源、(iii) マンガン源、(iv) リチウム源および (v) 酸素源を含む溶液を調製するステップと、

(b) 前記溶液を処理してゲルを形成させるステップと、

(c) 式 $Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物を生成させるために十分な時間、900 未満の温度において不活性雰囲気下で前記ゲルを加熱するステップとを含む、化合物を製造する方法。

【請求項 3】

(a) 式 $Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物をステップ (c) 後に生成させるようにそれぞれの相対量が選択される、(i) クロム源、(ii) ニッケル源、(iii) マンガン源、(iv) リチウム源および (v) 酸素源を混合するステップと、

(b) 前記混合物を粉碎して実質的に均質な粉末を形成させるステップと、

10

20

(c) 式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物を生成させるために十分な時間、1000 未満の温度において不活性雰囲気下で前記粉末を加熱するステップとを含む、化合物を製造する方法。

【請求項 4】

(a) 式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物を含む第 1 の電極、

(b) 第 2 の電極および

(c) 電解質、

を含み、前記第 1 の電極は 10 時間以内の完全放電に対応する速度で放電される時、リチウム金属に対して 2.5 V ~ 4.2 V の範囲で少なくとも 100 mAh/g の可逆比容量を有する、

リチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

産業上の利用分野

本発明は、リチウムイオン電池用の電極として有用な化合物の製造に関する。

【0002】

背景技術

発明が解決しようとする課題

リチウムイオン電池は、一般に、電極の少なくとも 1 つがリチウム - 遷移金属酸化物の形態でリチウムを含有する一対の電極を特徴とする。これらの電池は、高いエネルギー貯蔵容量と再充電可能性の利点をもたらす。最適な性能のために、リチウム金属に対して約 2.5 V ~ 約 4.2 V の範囲で遮断 (cut off) 電圧間の電極容量を最大にすることが望ましい。

【0003】

課題を解決するための手段

実施の形態 1

第一の態様において、本発明は、式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する

化合物を特徴とする。本発明は、この化合物を含む電極組成物も特徴とする。好ましい実施形態において、 $2.0 \leq q \leq 2.5$ 、 $x \geq 1.0$ および $0 < y \leq 0.6$ であり、更に好ましくは、 $x \geq 1.0$ および $0 < y \leq 0.2$ である。その他の

好ましい実施形態において、 $x \leq 1.25$ および $0 < y \leq 0.9$ であり、更に好ましくは、 $x \leq 1.25$ および $0 < y \leq 0.8$ 、または $x \leq 1.25$ および $0 < y \leq 0.4$ である。

【0004】

実施の形態 2

第二の態様において、本発明は、(a) 式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有

する化合物をステップ (c) 後に生成させるようにそれぞれの相対量が選択される、(i) クロム源、(ii) ニッケル源、(iii) マンガン源、(iv) リチウム源および (v) 酸素源を含む溶液を調製するステップと、(b) 前記溶液を処理してゲルを形成させるステップと、(c) 式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

$+z$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$)

10

20

30

40

50

を有する化合物を生成させるために十分な時間および温度において不活性雰囲気下で前記ゲルを加熱するステップとを含む、化合物を製造する方法を特徴とする。

【0005】

好ましい実施形態において、ゲルは、約900未満、好ましくは約800以下、更に好ましくは約500～約800の間の温度で加熱される。溶液は、好ましくは水溶液である。ゲルは、好ましくは、溶液を水酸化アンモニウムで処理することにより形成される。

【0006】

クロム源、ニッケル源、マンガン源、リチウム源および酸素源は、4種の個別の材料の形態をとってもよいし、または2種以上のこれらの元素を混合した材料の形態をとってもよい。例えば、クロム源は、好ましくは、クロムと、酸素、窒素、炭素および水素からなる群から選択される少なくとも1種の別の元素とから主としてなる化合物である。こうしたクロム源の例には、酸化クロムと硝酸クロムなどのクロム塩とが挙げられる。硝酸クロムは、クロム源および酸素源の両方として機能する。好ましくは、ニッケル源は、ニッケルと、酸素、窒素、炭素および水素からなる群から選択される少なくとも1種の別の元素とから主としてなる化合物である。こうしたニッケル源の例には、酸化ニッケルと硝酸ニッケルなどのニッケル塩とが挙げられる。同様に、マンガン源は、好ましくは、マンガんと、酸素、窒素、炭素および水素からなる群から選択される少なくとも1種の別の元素とから主としてなる化合物である。その例には、炭酸マンガんと酢酸マンガンのマンガンの塩とが挙げられる。硝酸クロムの場合に似て、酢酸マンガンは、マンガン源および酸素源の両方として機能する。リチウム源は、好ましくは、リチウムと、酸素、窒素、炭素および水素からなる群から選択される少なくとも1種の別の元素とから主としてなる化合物である。1つの例は、リチウム源および酸素源の両方として機能する水酸化リチウムなどのリチウム塩である。

【0007】

1つの実施形態によると、クロム源、ニッケル源、マンガン源、リチウム源お

よび酸素源は、式 $Li_q Cr_{x-y} Ni_y Mn_{2-x} O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 1.0

$\leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) 有する化合物をステップ(c)

後に生成させるように選択される。もう一つの実施形態において、クロム源、ニッケル源、マンガン源、リチウム源および酸素源は、式 $Li_q Cr_{x-y} Ni_y Mn_{2-x} O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $x \leq 1.25$ と $0 < y < 0.8$ 、または $x \leq 1.25$ と $0 < y \leq 0.4$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物をステップ(c)後に生成させるように選択される。もう一つの実施形態において、クロム源、ニッケル源、マンガン源、リチウム源および酸素源は、式 $Li_q Cr_{x-y} Ni_y Mn_{2-x} O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $x \geq 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.6$ および $z \geq 0$ 、更に好ましくは $x \geq 1.0$ および $0 < y \leq 0.2$) を有する化合物をステップ(c)後に生成させるように選択される。

【0008】

もう一つの実施形態において、本発明は、(a)式 $Li_q Cr_{x-y} Ni_y Mn_{2-x} O_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する化合物をステップ(c)後に生成させるようにそれぞれの相対量が

が選択される、(i)クロム源、(ii)ニッケル源、(iii)マンガン源、(iv)リチウム源および(v)酸素源を混合するステップと、(b)前記混合物を粉碎して実質的に均質な粉末を形成させるステップと、(c)式 $Li_q Cr_{x-y}$

10

20

30

40

$\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、

および $z \geq 0$) を有する化合物を生成させるために十分な時間および温度において不活性雰囲気下で前記粉末を加熱するステップとを含む、化合物を製造する方法を特徴とする。

【0009】

好ましい実施形態において、均質な粉末は、約 1000 未満、好ましくは約 900 以下、更に好ましくは約 700 ~ 約 900 の間の温度で加熱される。

【0010】

実施の形態 3

第三の態様において、本発明は、(a) 式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$

(式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有

する化合物を含み、10 時間以内の完全放電に対応する速度で放電される時、リチウム金属に対して 2.5 V ~ 4.2 V の範囲で少なくとも 100 mAh/g の可逆比容量を有する第 1 の電極、(b) 第 2 の電極および (c) 電解質を含むリチウムイオン電池を特徴とする。

【0011】

本発明は、リチウムイオン電池用の電極組成物 (例えば、陽極組成物) として有用な化合物を提供する。本電極組成物は、例えば、リチウム金属に対する 2.5 V ~ 4.2 V の範囲において可逆比容量および不可逆比容量によって測定されるような良好な性能、および小さい充電 - 放電分極を示す。こうした電極組成物を組込んだリチウムイオン電池は、性能の実質的な損失を伴わずに何度も反復させることができる。

【0012】

本化合物は、比較的温和な条件 (例えば、好ましくは約 1000 未満の温度) 下で進行し比較的短い反応時間 (例えば、およそ 10 ~ 24 時間) しか要しないゾル - ゲル法を用いて製造される。あるいは、本化合物は、工業的規模の合成に十分に適するソリッドステート法により製造される。

【0013】

本発明のその他の特徴および利点は、本発明の好ましい実施形態の以下の説明、および請求の範囲から明らかであろう。

【0014】

本明細書に記載されたリチウム - クロム - ニッケル - マンガン酸化物は、一般

式 $\text{Li}_q\text{Cr}_{x-y}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $q \geq 2$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.25$ 、

$0 < y < 0.9$ 、および $z \geq 0$) を有する。これらの酸化物は、リチウムイオン

電池用の電極組成物として特に有用である。それらは、好ましくは、クロム源、リチウム源、ニッケル源、マンガン源および酸素源を混合して溶液 (好ましくは、水溶液) を生成させ、その後、水酸化アンモニウム (NH_4OH) などの試薬の添加によってこの溶液をゲルに転換するゾル - ゲル法において製造される。その後、ゲルを不活性雰囲気 (例えば、アルゴン雰囲気) 下で加熱して、ゲルを必要な酸化物に転換する。あるいは、(例えば、自動粉碎機内で) リチウム源、クロム源、ニッケル源、マンガン源および酸素源を共に混合して粉末を形成し、その後、不活性雰囲気下で加熱するソリッドステート反応法において、これらの酸化物を製造する。

【0015】

クロム源、リチウム源、ニッケル源、マンガン源および酸素源として多様な材料を用いることができる。ゾル - ゲル法において酸化物を製造する時、クロム材料、リチウム材料、ニッケル材料、マンガン材料および酸素材料は、ゲルを製造するために用いられる媒体に可溶でなければならない。例えば、水溶液の場合、クロム源、リチウム源、ニッケル源、マンガン源および酸素源は水溶性でなければならない。単一材料が 2 種以上のこれらの元

10

20

30

40

50

素源として機能することは可能である。

【0016】

好ましい材料は、元素成分（クロム、リチウム、ニッケル、マンガン、および酸素の少なくとも一部を除く）が加熱ステップ中に揮発性副生物を生成して、これらの元素成分が最終酸化物生成物の一部にならないものである。従って、得られる酸化物生成物は、その元素成分としてリチウム、クロム、ニッケル、マンガンおよび酸素のみを含有する。こうして、酸化物生成物は、含有すれば電極性能を損ないうる不純物を本質的に含有しない。

【0017】

適する材料の例には、（加熱中に窒素含有ガスを遊離することができる）窒素含有化合物、（加熱中に、例えば、二酸化炭素および／または一酸化炭素を遊離することができる）炭素含有化合物および（加熱中に、例えば水蒸気を遊離することができる）水素含有化合物が挙げられる。特定の例には、硝酸エステル、水酸化物、および酢酸エステル、クエン酸エステル、酒石酸エステル、シュウ酸エステルなどの有機酸のエステルが挙げられる。

【0018】

加熱温度および反応物の化学量論比は、酸化物生成物の結晶構造（および格子定数、単位格子（ $cell$ ）体積などの関連パラメーター）、およびその生成物が単一相材料か、多相材料かどうかを決定する。一般に、ゾル-ゲル法の場合、900 未満の温度が好ましく、500 ~ 800 の範囲の温度が特に好ましい。ソリッドステート法の場合、1000 未満の温度が一般に好ましく、約700 ~ 約900 の範囲の温度が特に好ましい。

【0019】

本発明を以下の実施例を用いて今から更に説明する。

【0020】

実施例

電気化学的電池の製造

電極を以下の通り製造した。約12重量%の $Li_2Cr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ （以下に記載した通り製造されたもの）、6重量%のキナフレックス（ $Kynar\ Flex$ ）2801（アトケム（ $Atocchem$ ）から市販されているフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー）、10重量%のEC/PC（エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート、体積比50/50）、1.5重量%のスーパーSカーボンブラック（ベルギーのMMMカーボン（ $MMM\ Carbon$ ）から市販されている）および70.5重量%のアセトンを密閉ボトル内で4時間にわたり50 で攪拌することにより完全に混合して、スラリーを形成させた。その後、ドクターブレードスプレダーを用いてスラリーをガラス板上に薄層（約150マイクロメートルの厚さ）において塗布した。アセトンを蒸発させた後、得られたフィルムをガラスから剥がし、電極パンチを用いてフィルムから直径1センチ寸法の環状電極を打ち抜いた。その後、環状電極を秤量し、活動量（環状電極の総重量に $Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}$ により構成される電極重量比率を乗じたもの）を計算した。その後、電気化学的電池を組立てるために用いるまでヒートシーラーにより環状電極をポリエチレン袋中に封入した。

【0021】

電気化学的電池を組立てるために、先ず各環状電極を約5分にわたりジエチルエーテルに入れて、EC/PCを除去すると共に、電池組立中に電解質が満たす電極中の気孔を形成させた。その後、電極をアルゴン充填グローブボックスに入れ、そこで電気化学的電池を組立てた。

【0022】

電気化学的電池10の分解透視図を図1に示す。ステンレススチール蓋24および特殊酸化ケース26は電池を封じ込めると共に、それぞれ負端子および正端子として機能する。陽極12は、上述した通り製造された電極であった。陰極14は、厚さ125マイクロメートルのリチウム箔であり、この陰極は、参照電極としても機能した。電池は、スペーサー板18（304ステンレススチール）および円板スプリング16（軟鋼）を備えた2

10

20

30

40

50

320ボタン(c o i n)電池ハードウェアが特徴であった。電池を圧着(c r i m p e d)で閉じた時、約15barの圧力が各電池電極にかかるように円板スプリングを選択した。セパレータ20は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比30:70混合物(三菱化学(M i t s u b i s h i C h e m i c a l))に溶解されたLiPF₆の1モル溶液で湿ったセルガード(C e l g a r d) #2502微孔質ポリプロピレンフィルム(ヘキスト-セラニーズ(H o e c h s t - C e l a n e s e))であった。ガスケット27はシールとして用いられると共に、2つの端子を隔離するようにも機能する。

【0023】

ゾルーゲル合成

10

実施例1

63.692g(0.158モル)のCr(NO₃)₃・9H₂O(アルドリッチケミカル(A l d r i c h C h e m i c a l C o .)、99%)、8.962g(0.030モル)のNi(NO₃)₂・6H₂O(アルドリッチケミカル(A l d r i c h C h e m i c a l C o .)、99%)および27.576g(0.113モル)のMn(CH₃COO)₂・4H₂O(アルドリッチケミカル(A l d r i c h C h e m i c a l C o .)、99%)を60mlの蒸留水に溶解して、遷移金属溶液を生成させた。別のビーカー中で、12.86g(0.306モル)のLiOH・H₂O(エフエムシー(F M C C o r p .)、98%)を70mlの蒸留水に溶解した。攪拌しながら、LiOH溶液を約10分間にわたり遷移金属溶液に滴下した。最後に、約26mlのNH₄OHを約10分間にわたり滴下して、ゲルを形成させた。その後、そのゲルを180に設定された「フィッシャーブランド」マッフルオーブンに入れて、空気中で一晩ゲルを乾燥し、凝固させた。初期乾燥後、凝固したゲルをレッチ(R e t s c h)モデルRM-O自動粉碎機内で約15分にわたり粉末にした。

20

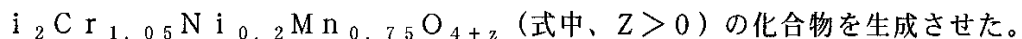
【0024】

その後、ステンレススチール炎管および密封キャップを備えたリンドバーク(L i n d b e r g)管状炉を用いて粉末ゲルを500に加熱した。ゲルを炎管に充填した後であるが加熱を開始する前に、キャップを密封し、炎管をUHPグレードアルゴン(カナディアンリキッドエアー(C a n a d i a n L i q u i d A i r))で完全にパージして、好ましくない空気を除去した。

30

【0025】

合成中に、約150cc/minの速度においてUHPグレードアルゴンを密封キャップ中の付属品(f i t t i n g s)に通した。加熱状況は、30から500まで10/min、その後、アルゴン気流の下において500で10時間にわたる加熱保持であった。その後、サンプルを約3時間で室温に冷却して、式L



その後、このサンプルを約15分にわたり自動粉碎機内で粉碎し、2.83gのサンプルを炎管に再充填したが、加熱を開始する前にキャップを密封し、炎管をUHPグレードアルゴンで完全にパージして好ましくない空気を除去した。サンプルを、その後、10/minで700の温度に加熱し、続いて、アルゴン気流の下において700で10時間にわたって加熱保持した。

40

【0026】

銅ターゲットX線管および回折光線モノクロメーターを備えたシーメンス(S i e m e n s)D5000回折計を用いて、生成物に対する粉末X線回折パターンを収集した。散乱角10度~130度の間でデータを収集した。

【0027】

(a)ハワード(C. J. H o w a r d)およびヒル(R. J. H i l l)によるA u s t r a l i a n A t o m i c E n e r g y C o m m i s s i o n R e p o r t N o. M112(1986)、および(b)ウィルス(D. B. W i l e s)およびヤン

50

グ(R. A. Young)によるJ. Appl. Cryst., 14:149-151 (1981)に記載されたX線回折データに基いて、結晶構造を決定した。サンプルの回折パターンは、2つの「異質同形」結晶構造のいずれかに当てはめることができる。これらは、16c(Li)位置および16d(Mn、Cr、Ni)位置にカチオンを有する立方スピネル関連構造(空間群Fd3m)と同じ位置に、同じ粉末強度を有するブラッグピークを与える $c/a = (24)^{1/2}$ による層状LiCoO₂様構造である。この構造を「cub/hex」と称する。「層状LiCoO₂」を示す材料をここで「hex」と称する。

【0028】

計算され測定されたブラッグピークの位置に対して、最小二乗リファインメント(refinement)を用いて格子定数を決定し、その格子定数を用いて、標準的なX線回折テキスト、例えば、ワーレン(D. B. Warren)による「X-Ray Diffraction」, Addison-Wesley, Reading, MA (1969)に記載された手順に従って単位体積を計算した。単位体積とは、材料の式単位(Li_qCr_{x-y}Ni_yMn_{2-x}O_{4+z}である)当たりの結晶の体積を意味する。立方スピネル関連単位格子で分割(index)されたcub/hex構造の場合、単位格子は8個の式単位を含む。六方単位格子で分割されたcub/hex構造の場合、単位格子は3/2個の式単位を含む。六方単位格子で分割されたhex構造の場合、単位格子は3/2個の式単位を含む。

【0029】

サンプルに対する格予定数および単位体積を表1に示す。空間群R-3Mを有する層状構造を仮定して計算値を得た。用いた格子定数は、 $a = 2.895 \text{ \AA}$ および $c = 14.190 \text{ \AA}$ であった。

【0030】

実施例1は、マンガンおよびクロムと同じ結晶学的座にニッケルがランダムに配置されているhex構造を有していた。

【0031】

陽極として実施例1の材料を用いて前述した手順により電気化学的電池を組立てた。15 mA/gの電流を用いて電圧限界値2.5 V ~ 4.2 Vの間で電池を反復させた。可逆容量および不可逆容量を測定した。これらを表1に報告する。

【0032】

比較例1

50.524 g (0.125モル)のCr(NO₃)₃・9H₂O(アルドリッチケミカル(Aldrich Chemical Co.))、99%)および18.38 g (0.075モル)のMn(CH₃COO)₂・4H₂O(アルドリッチケミカル(Aldrich Chemical Co.))を80 mlの蒸留水に溶解して、遷移金属溶液を生成させた。別のビーカー中で、8.564 g (0.2モル)のLiOH・H₂O(エフエムシー(FMC Corp.))、98%)を70 mlの蒸留水に溶解した。攪拌しながら、LiOH溶液を約5分間にわたり遷移金属溶液に滴下した。その溶液を約15分にわたり攪拌した。最後に、約10 mlのNH₄OHを約5分にわたり滴下して、ゲルを形成させた。その後、そのゲルを170 に設定された「フィッシャーブランド」マッフルオーブンに入れて、空気中で一晩ゲルを乾燥し、凝固させた。初期乾燥後、凝固したゲルをレッチ(Retsch)モデルRM-O自動粉碎機内で約10分にわたり粉末にした。

【0033】

その後、ステンレススチール炎管および密封キャップを備えたリンドバーク(Lindberg)管状炉を用いて粉末ゲルを500 に加熱した。ゲルを炎管に充填した後であるが加熱を開始する前に、キャップを密封し、炎管をUHPグレードアルゴン(カナディアンリキッドエアー(Canadian Liquid Air))で完全にパージして、好ましくない空気を除去した。

【0034】

合成中に、約 150 cc/min の速度において UHP グレードアルゴンを密封キャップ中の付属品に通した。加熱状況は、20 分後に 30 から 150 まで、その後、150 で 3 時間にわたる加熱保持であった。その後、サンプルを約 40 分で 500 に加熱し、10 時間にわたり加熱保持し、約 1 時間後に室温に冷却して、式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の化合物を生成させた。

せた。

【0035】

2 グラムの粉末材料のサンプルを、700 で 24 時間にわたる炉内熱処理に更に供した。結晶構造、格子定数および単位格子体積を実施例 1 に記載した通り決定した。これらを表 1 に報告する。

10

【0036】

陽極として比較例 1 の材料を用いて前述した手順により電気化学的電池を組立てた。15 mA/g の電流を用いて電圧限界値 2.5 V ~ 4.2 V の間で電池を反復させた。可逆容量および不可逆容量を測定した。これらを表 1 に報告する。

【0037】

比較例 1 からの材料を用いて製造された電池および実施例 1 からの材料を用いて製造された電池に対する電圧特性を得た。これらを図 2 に示す。比較例 1 に対する電圧特性を実線で表わし、実施例 1 に対する電圧特性を破線で表わしている。これらの特性は、実施例 1 が、比較例 1 と比較して増加した可逆容量および減少した充電 - 放電分極を有することを

20

【0038】

実施例 2 ~ 7

式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の生成物を生成

するように、反応物 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) の相対量を選択したこと以外は、実施例 1 に記載した手順に従って実施例 2 ~ 7 を製造した。材料を 10 時間にわたり 500 で加熱保持し、それを室温に冷却する点まで実施例 1 の手順を続けた。この材料の一部をその後の使用のために保存した。これを実施例 3 と呼ぶ。

30

【0039】

5 個の 2 グラム粉末材料のサンプルを、700 (実施例 2)、600 (実施例 4)、800 (実施例 5)、900 (実施例 6) および 1000 (実施例 7) の温度で 10 時間にわたる炉内熱保持処理に更に供した。700 より高温で製造されるサンプルの場合、石英炎管を用いた。すべての場合、ニッケルは、同じ結晶学的座でクロムおよびマンガンランダムに置換する。

【0040】

結晶構造、格子定数および単位体積を実施例 1 における手順によりサンプルごとに決定した。結果を表 1 に要約する。

【0041】

実施例 2 ~ 7 により製造されたサンプルを陽極として用いて、前述した手順により幾つかの電気化学的電池を組立てた。詳しくは、実施例 2 ~ 7 の材料を用いて 6 個の電池を製造し、15 mA/g の電流を用いて電圧限界値 2.5 V ~ 4.2 V の間で 6 個の電池を反復した。可逆容量および不可逆容量を測定した。結果を表 1 に報告する。

40

【0042】

比較例 1 (実線) および実施例 2 (破線) からの材料を用いて製造した電池に対する電圧特性を得た。これを図 3 の下方プロットにおいて示す。これらの特性は、実施例 2 が、比較例 1 と比較して増加した容量、減少した不可逆容量、および減少した充電 - 放電分極を有することを実証している。

【0043】

50

実施例 2 の容量対サイクル数を図 4 に示す。比較例 1 からの材料を用いて製造された電池を 11 回のサイクルに供し、そのサイクルの間、電池は 15 mA / g の電流により 2.5 V ~ 4.5 V の間で充電し放電した。比較例 1 の場合、充電に関する容量を白抜きの三角形で表わし、放電に関する容量を逆三角形で表わす。実施例 2 の場合、充電に関する容量を黒塗菱形で表わし、放電に関する容量を黒丸で表わす。比較例 1 の 11 回のサイクルおよび実施例 2 の最初の 15 回のサイクルの場合、充電および放電が 10 時間にわたり生じた。実施例 2 の反復サイクルの概要は、2.5 V ~ 4.2 V の間 (サイクル 1 および 2)、2.5 V ~ 4.5 V の間 (サイクル 3 および 4) および 2.5 V ~ 4.2 V の間 (サイクル 5 ~ サイクル 100) であった。残りのサイクル (16 ~ 100) の場合、実施例 2 の電池を 50 mA / g の電流で放電させ、15 mA / g の電流で充電した。10 サイクルごとに、電池を 150 mA / g 「C - 速度 (C - rate)」放電電流に供した。C - 速度放電後、75 mA / g、37.5 mA / g、18.75 mA / g、9.375 mA / g および 4.6875 mA / g の電流で電池を逐次放電させた。C - 速度放電後、電池を 15 mA / g の電流で充電した。データを図 4 に示す。このデータは、優れた容量保持およびサイクル寿命を実証している。

【0044】

実施例 8

式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.45}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の生成物を生成

するように反応物の相対量を選択したこと以外は、実施例 2 に記載した手順に従って実施例 8 を製造した。

【0045】

結晶構造、格子定数および単位体積を実施例 1 における手順によりサンプルごとに決定した。結果を表 1 に要約する。

【0046】

実施例 8 により製造された材料を陽極として用いて前述した手順により電気化学的電池を組立てた。15 mA / g の電流を用いて電圧の限界値 2.5 V ~ 4.2 V の間で電池を反復した。可逆容量および不可逆容量を測定した。結果を表 1 に報告する。

【0047】

比較例 1 (実線) および実施例 8 (破線) からの材料を用いて製造された電池に対する電圧特性を得た。これを図 3 の上方プロットにおいて示す。これらの特性は、実施例 8 が、比較例 1 と比較して増加した可逆容量および減少した不可逆容量を有することを示している。さらに、実施例 8 は、比較例 1 と比較して減少した充電 - 放電分極を有する。このデータは、増加したニッケル含有率が充電 - 放電分極を減少させることを示している。

【0048】

実施例 9

7.688 g の酢酸ニッケル四水和物 (アルドリッチケミカル (Aldrich Chemical Co.))、99%)、36.78 g の $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 48.537 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 60 ml の蒸留水に溶解して、遷移金属溶液を生成させた。別のビーカー中で、12.91 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 70 ml の蒸留水に溶解した。攪拌しながら、 LiOH 溶液を約 10 分間にわたり遷移金属溶液に滴下した。最後に、約 70 ml の NH_4OH を約 10 分間にわたり滴下して、ゲルを形成させた。その後、材料を 500 に加熱した後、アルゴン気流下で 500 において 16 時間の加熱保持に供したこと以外は、実施例 1 において前述したのと同じ手順にそのゲルを供した。その後、サンプルを約 3 時間で室温に冷却して、式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.80}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の化合物を生成させた。その後、サンプルを約 15 分

にわたり自動粉碎機内で粉碎し、2.90 g のサンプルを炎管に再充填したが、加熱を開始する前に、キャップを密封し、炎管を UHP グレードアルゴンで完全にパージして好ま

しくない空気を除去した。その後、サンプルを $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 700°C の温度に加熱し、続いて、アルゴン気流下で 700°C において 10 時間加熱保持した。

【0049】

実施例 1 における手順により結晶構造、格子定数および単位体積をこのサンプルに対して決定した。結果を表 1 に要約する。

【0050】

陽極として実施例 9 の材料を用いて、前述した手順により電気化学的電池を組立てた。 15 mA/g の電流を用いて電圧限界値 $2.5\text{ V} \sim 4.2\text{ V}$ の間で電池を反復させた。可逆容量および不可逆容量を測定した。これらを表 1 に報告する。

【0051】

比較例 2

式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の生成物を生成するように

反応物 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) の相対量を選択したこと以外は、比較例 1 に記載した手順に従って比較例 2 を製造した。 700°C で 24 時間にわたる炉内熱処理に 2 g 粉末材料のサンプルを更に供した。結晶構造、格子定数および単位格子体積を実施例 1 に記載したとおり決定した。これらを表 1 に報告する。

【0052】

陽極として比較例 2 の材料を用いたこと以外は、実施例 1 に記載した手順により電気化学的電池を組立て、それを反復させた。可逆容量を測定した。これらを表 1 に報告する。

【0053】

ソリッドステート法

実施例 10 ~ 13

8.587 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 34.45 g の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 11.89 g の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および 8.666 g の $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を自動粉碎機内で約 15 分にわたり粉碎することにより完全に混合した。粉末材料を 110°C に設定されたマッフルオーブンに入れて、 3 時間にわたり乾燥した。その後、実施例 1 に記載された手順を用いてこの材料をアルゴン雰囲気下で 15 時間にわたり 500°C に加熱して、式 Li_2Cr_0

$\text{i}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+z}$ (式中、 $Z \geq 0$) の化合物を生成させた。

【0054】

3 g の材料サンプルを、 600°C (実施例 10)、 700°C (実施例 11)、 800°C (実施例 12) および 900°C (実施例 13) の温度で 15 時間にわたる炉内熱処理に更に供したこと以外は、実施例 1 の手順に従って実施例 10 ~ 13 を製造した。

【0055】

粉末 X 線回折パターンをサンプルごとに得た。これらを図 5 に示す。結晶構造、格子定数および単位体積を実施例 1 に記載した通り決定した。これらを表 1 に報告する。

【0056】

実施例 10 ~ 13 の材料を用いて前述した通り電気化学的電池を組立て、充電 - 放電サイクル 1 および 2 に対して $2.5\text{ V} \sim 4.5\text{ V}$ の間、充電 - 放電サイクル 3 および 4 に対して $2.5\text{ V} \sim 4.2\text{ V}$ の間、残りの充電 - 放電サイクルに対して $2.5\text{ V} \sim 4.2\text{ V}$ の間において 15 mA/g の電流で電池を反復した。得られた放電容量対サイクル数を図 6 に示している。黒塗の三角および丸は、同じ材料から製造され同じ試験条件に供された 2 つの電池を表わしている。実施例 11 および 13 の場合、丸で表わされた電池の反復サイクルの終了前に、三角で表わされた電池の反復サイクルを終了させた。このデータは、優れた反復サイクル挙動を実証している。これらの電池ごとの可逆容量および不可逆容量を測定した。これらを表 1 に報告する。

【0057】

実施例 14

17.143 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、12.937 g の Cr_2O_3 （アルドリッチケミカル（Aldrich Chemical Co.））、6.003 g の NiO （アルドリッチケミカル（Aldrich Chemical Co.））および17.277 g の MnCO_3 （アルドリッチケミカル（Aldrich Chemical Co.）、99%）を自動粉砕機内で約15分にわたり粉砕することにより完全に混合した。混合物をアルゴン下で15時間にわたり500℃に加熱した。その後、生成物を自動粉砕機内で15分にわたり粉末にし、アルゴン下で15時間にわたり500℃で再び加熱した。その後、アルゴン下で700℃、空気下で800℃、およびアルゴン下で900℃の各温度で15時間にわたりサンプルを逐次加熱して、一般式 $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{4+Z}$ （式中、Z

10

≥ 0 ）の化合物を生成させた。

【0058】

実施例14をX線回折によって試験し、それは、殆ど同じ格子定数を伴って、実施例13とほぼ同じ回折パターンを示した。

【0059】

結晶構造、格子定数および単位体積を実施例1における手順により決定した。結果を表1に要約する。

【0060】

20

【表1】

【表 1】

表 1

実施例	化学量論比	方法	加熱温度(℃)	a(Å)	c(Å)	体積 (Å ³)	構造タイプ	不可逆容量 (mAh/g) @ 10 時間速 度 (2.5- 4.2V)	可逆容量 (mAh/g) @10 時間 速度 (2.5-4.2V)
1	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	700	2.9023	14.424	70.152	hex	35	120
比較例 1	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	700	2.904	14.426	70.22	hex	37	106
2	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	700	2.9033	14.3289	69.735	hex	22	130
3	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	500	2.8936	14.2901	69.082	cub/hex	18	128
4	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	600	2.8951	14.329	69.341	cub/hex	25	140
5	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	800	2.907	14.409	70.305	hex	30	125
6	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	900	2.9117	14.426	70.612	hex	45	65
7	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	1000	2.9119	14.428	70.636	hex	65	30
8	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.45}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソルゲル	700	2.8994	14.3397	69.600	hex	30	123
9	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$	ソルゲル	700	2.8939	14.3495	69.383	hex	N/A	132

【0061】

【表 2】

10

20

30

40

【表 2】

比較例 2	$\text{Li}_2\text{Cr}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_4$	ソリッド ステート	700	2.901	14.357	69.78	hex	15	110
10	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソリッド ステート	600	2.8983	14.3273	69.483	hex	40	90
11	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソリッド ステート	700	2.9031	14.378	69.960	hex	30	130
12	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソリッド ステート	800	2.9042	14.389	70.066	cub/hex	45	120
13	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソリッド ステート	900	2.9053	14.398	70.163	hex	30	140
14	$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$	ソリッド ステート	900	2.9057	14.406	70.222	hex	N/A	N/A

【0062】

その他の実施形態は以下のクレームの範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 種々の電極組成物を試験するために用いた電気化学的電池を示す分解透視図である。

【図 2】 比較例 1 および実施例 1 によって製造された材料に対する 2 つの電圧特性対容

10

20

30

40

50

量特性を示すプロットである。

【図 3】 比較例 1 と実施例 2 および 8 によって製造された材料に対する一連の電圧特性対容量特性を示すプロットである。

【図 4】 比較例 1 および実施例 2 に対する容量対サイクル数を示すプロットである。

【図 5】 実施例 10 ～ 13 によって製造された材料に対する一連の X 線回折分布図である。

【図 6】 実施例 10 ～ 13 に対する放電容量対サイクル数を示す一連のプロットである。

【図 1】

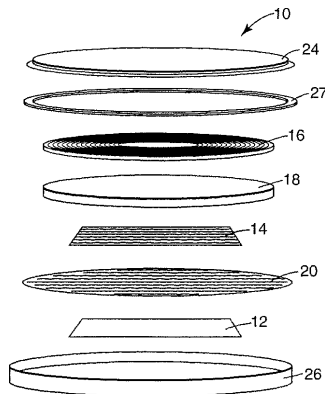


Fig. 1

【図 2】

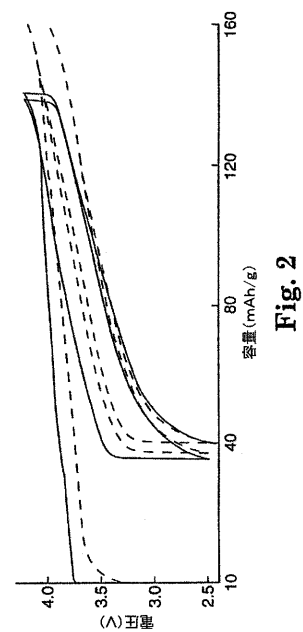
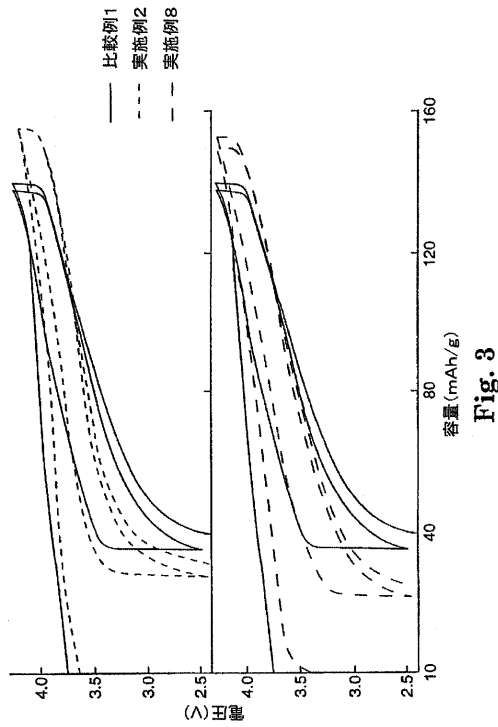


Fig. 2

【図 3】



【図 4】

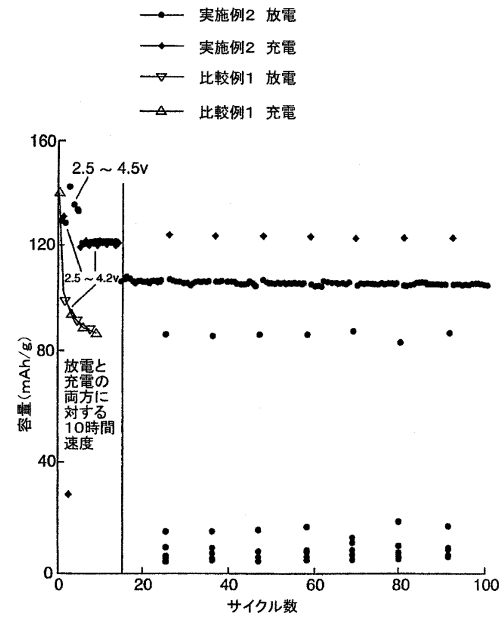


Fig. 4

【図 5】

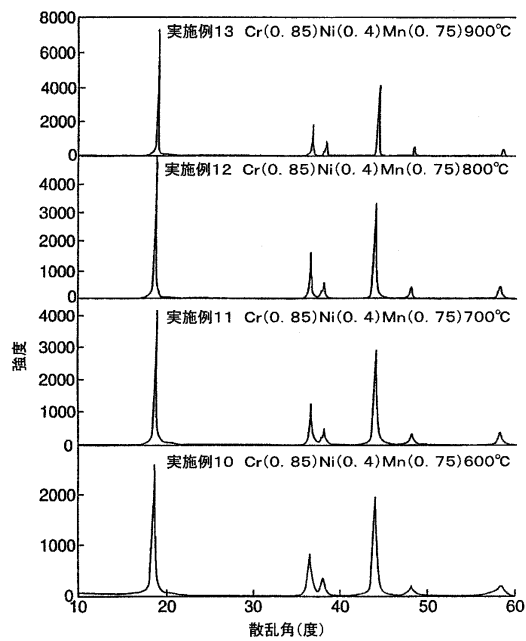


Fig. 5

【図 6】

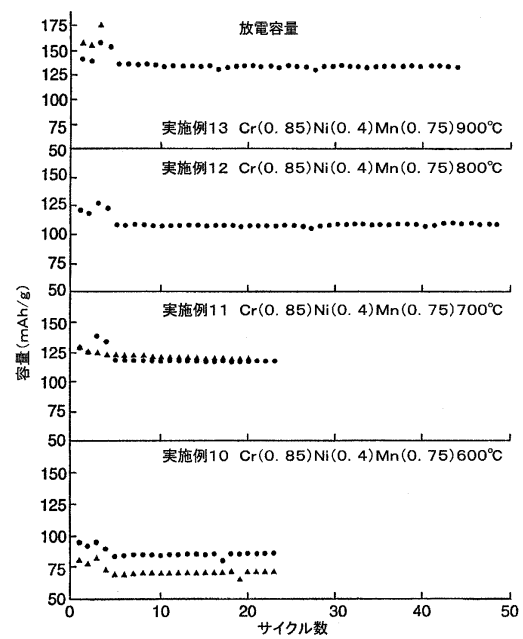


Fig. 6

フロントページの続き

- (72)発明者 ダーン, ジェフリー アール .
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7
- (72)発明者 ツェン, タオ
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー . オー . ボックス 3
3 4 2 7

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 2 8 5 2 6 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 9 4 2 1 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 9 4 2 1 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 9 4 0 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 7 8 6 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 6 4 6 3 8 (J P , A)
Y. TODOROV et al. , A new Ni and Cr doped spinel related 4.8V cathode material for Li a
nd Li-ion batteries , Electrochemical Society Proceedings , 1997, Vol.97, No.18 , pp.176-
184

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01G45/00-53/12
H01M4/48
CAplus(STN)
Science Direct