

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4963059号
(P4963059)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012. 4. 6)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 10/05 (2010. 01)	HO 1 M 10/40 Z
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 2
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58 1 O 1

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-312522 (P2006-312522)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成18年11月20日 (2006. 11. 20)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2008-127233 (P2008-127233A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成20年6月5日 (2008. 6. 5)	(72) 発明者	田淵 光春
審査請求日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)		大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立 行政法人産業技術総合研究所関西センター 内
		(72) 発明者	岡 祐子
			大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立 行政法人産業技術総合研究所関西センター 内
		(72) 発明者	竹内 友成
			大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立 行政法人産業技術総合研究所関西センター 内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン及びニッケル含有リチウムマンガン系複合酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式： $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-n-m}\text{Ni}_m\text{Ti}_n)_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.33$, $0.05 < m < 0.3$, $0.3 < n < 0.5$) で表され、層状岩塩型構造の結晶相と立方晶岩塩型構造の結晶相の混合相からなる Ti 及び Ni 含有リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項 2】

Ni/Mn モル比が 0.2 ～ 0.7 である請求項 1 に記載の Ti 及び Ni 含有リチウムマンガン系複合酸化物。

【請求項 3】

マンガン化合物、チタン化合物及びニッケル化合物を含む混合水溶液をアルカリ性として沈殿物を形成し、得られた沈殿物を酸化剤および水溶性リチウム化合物と共にアルカリ性条件下で水熱処理し、次いで、水熱処理後の生成物をリチウム化合物の存在下で焼成することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の Ti 及び Ni 含有リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の Ti 及び Ni 含有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正極材料

【請求項 5】

請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池正極材料を構成要素とするリチウムイオン二次電池。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、次世代低コストリチウムイオン二次電池の正極材料として有用なチタン及びニッケル含有リチウムマンガン系複合酸化物、その製造方法及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、我が国において、携帯電話、ノートパソコンなど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。また、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などの大型電池としても実用化されるものと予想されており、その重要性はますます高まっている。

10

【0003】

現在、リチウムイオン二次電池においては、正極材料としては主にリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)材料が使用され、負極材料としては黒鉛などの炭素材料が使用されている。

【0004】

この様なリチウムイオン二次電池では、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・挿入時の電圧が電池の作動電圧を決定づけるために、正極材料である LiCoO_2 は、電池性能に関連する重要な電池構成材料である。このため、今後のリチウムイオン二次電池の用途拡大・大型化に伴い、リチウムコバルト酸化物は、一層の需要増加が予想されている。

20

【0005】

しかしながら、リチウムコバルト酸化物は、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高の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。

【0006】

より安価で資源的に制約の少ない正極材料として、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)等が報告されており、一部代替材料として実用化されている。しかしながらリチウムニッケル酸化物には充電時に電池の安全性を低下させるという問題があり、リチウムマンガン酸化物には高温(約60℃)充放電時に3価のマンガンが電解液中に溶出し、それが電池性能を著しく劣化させるという問題があり、これらの材料への代替はあまり進んでいない。

30

【0007】

これらにかわる低コスト正極材料として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 等が提案されている(下記非特許文献1~3参照)。しかしながら、これらの正極材料には比較的高価なニッケル元素が全遷移金属量に対して45%以上含まれており、低コスト化は十分とはいえない。しかも、これらの文献では、初期放電容量が200mAh/gを超える正極材料は報告されていない。

【0008】

尚、非特許文献3では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ にTiを導入することによって充放電可逆性が向上することが報告されているが、Ti固溶による充放電容量の増大に関しては何も報告されていない。また、形成される Li_2TiO_3 が電気化学的に不活性であり理論容量の低下の原因となるために、Ti固溶量は全遷移金属量の5%($\text{LiNi}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$)に抑えられている。

40

【0009】

以上の通り、リチウムコバルト系正極材料に代わり得る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のためには、正極材料の化学組成や製造条件についての最適化が望まれている。

【非特許文献1】T. Ohzuku and Y. Makimura, Chemistry Letters, 30 [8], 744-745 (2001)

50

【非特許文献2】M. Tsuda et al., J. Power Sources, 144, 183-190 (2005)

【非特許文献3】J. S. Kim et al., Electrochemistry Communications 4, 205-209 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

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、その主な目的は、長期間の充放電サイクルにおいて3V以上の平均放電電圧を保持でき、且つリチウムコバルト酸化物系正極材料と同等若しくはそれ以上の放電容量を有する材料であって、資源的な制約が少なく且つ安価な原料を使用して得ることができ、更に、公知の低価格の正極材料と比較して、より優れた充放電特性を発揮できる新規な材料を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、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、 Li_2MnO_3 系酸化物に特定量のNiとTiを固溶させた新規な組成のリチウムマンガン系酸化物は、リチウムイオン二次電池用極材料とした場合に、チタンを含まないリチウムニッケルマンガン系複合酸化物よりも高い充放電容量を有するものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、下記のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物、その製造方法、該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正極材料、及びリチウムイオン二次電池を提供するものである。

20

1. 組成式： $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-n-m}\text{Ni}_m\text{Ti}_n)_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.33$, $0.05 < m < 0.3$, $0.3 < n < 0.5$)で表され、層状岩塩型構造の結晶相と立方晶岩塩型構造の結晶相の混合相からなるTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物。

2. Ni/Mnモル比が0.2～0.7である上記項1に記載のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物。

3. マンガン化合物、チタン化合物及びニッケル化合物を含む混合水溶液をアルカリ性として沈殿物を形成し、得られた沈殿物を酸化剤および水溶性リチウム化合物と共にアルカリ性条件下で水熱処理し、次いで、水熱処理後の生成物をリチウム化合物の存在下で焼成することを特徴とする、上記項1又は2に記載のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物の製造方法。

30

4. 上記項1又は2に記載のTi及びNi含有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正極材料

5. 上記項4に記載のリチウムイオン二次電池正極材料を構成要素とするリチウムイオン二次電池。

【0013】

本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物は、組成式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-n-m}\text{Ni}_m\text{Ti}_n)_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.33$, $0.05 < m < 0.3$, $0.3 < n < 0.5$)で表される新規な化合物である。該複合酸化物は、酸化物の一般的な結晶構造である岩塩型構造を基本とし、公知物質である LiCoO_2 に類似する層状岩塩型構造の結晶相を含むものである。本発明の複合酸化物は、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など）の結晶相を含む混合相であっても良い。後述する水熱反応による製造方法によれば、得られる複合酸化物は、通常、層状岩塩型構造の結晶相の他に、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ に類似する立方晶岩塩型構造の結晶相を含む混合相からなり、いずれの結晶相の複合酸化物も優れた充放電性能を発揮するものと考えられる。この場合、層状岩塩型構造の結晶相と立方晶岩塩型構造の結晶相の割合は、通常、層状岩塩型構造結晶相：立方晶岩塩型構造結晶相（重量比）＝10：90～90：10程度の範囲となる。

40

【0014】

図1は、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物の結晶相の中で、層状岩

50

塩型構造の結晶相の構造を模式的に表す図面であり、図2は、該Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物の結晶相の中で、立方晶岩塩型構造の結晶相の構造を模式的に表す図面である。

【0015】

図1の左側には、 LiCoO_2 について、結晶の各層に含まれる元素を示し、図1の右側には、本発明の複合酸化物について、結晶の各層に含まれる元素を示している。立方晶岩塩型構造はNaCl型構造と呼ばれ、図2に示されるように、図1の陽イオンがすべて同一種あるいは同一構成である場合に相当する構造である。

【0016】

図1から判るように、 LiCoO_2 は、立方最密充填した酸化物イオンの8面体格子間位置にa軸方向に沿って2次元的にCoイオンとLiイオンとがそれぞれ配列し、c軸方向に交互に積層した結晶構造を有するものである。一方、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系酸化物における層状岩塩型構造の結晶相は、Liイオン、Niイオン、Tiイオン、Mnイオンが、 LiCoO_2 のCo層に存在していることと、Li層内にNiイオン及びTiイオンが部分的に置換していることが特徴である。

【0017】

本発明の複合酸化物では、特定量のTiイオンが含まれていることが重要である。Tiイオンが存在しないリチウムマンガン系複合酸化物では、該複合酸化物を製造する際に高温で焼成すると、Liが揮発してLi欠損組成になりやすい傾向がある。試料中に含まれるLiは充放電に寄与する成分であり、Li欠損は充放電特性を低下させることがある。本発明の複合酸化物によれば、Tiが存在することによってLi欠損が著しく抑制され、充放電に關与するLi成分が増加して、Tiを含まないリチウムニッケルマンガン系複合酸化物と比較してより一層充放電特性が向上するものと思われる。

【0018】

本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物では、固溶させるNiイオン量(m値： $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti})$)は、Liイオン以外の金属イオン量の5モル%程度より多く、30モル%程度未満、即ち、 $0.05 < \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti}) < 0.30$ 程度である。好ましくはNiイオン量が、 $0.1 < \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti}) < 0.25$ 程度である。Niイオンの固溶量が過剰となる場合には、高価なNiの原材料価格が上昇するため正極材料価格が上昇するため好ましくない。Niイオンの固溶量が少ないと、正極材料の電子伝導性が低くなるため等の理由で、十分な充放電特性改善効果が発揮されない。

【0019】

本発明複合酸化物に固溶させるTiイオン量(n値： $\text{Ti}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti})$)は、Liイオン以外の金属イオン量の30モル%程度より多く、50モル%程度未満、即ち、 $0.3 < \text{Ti}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti}) < 0.5$ 程度である。好ましくは、Tiイオン量は、 $0.35 < \text{Ti}/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Ti}) < 0.45$ 程度である。充放電に關与しないTiを多量に使用する場合には、充放電容量の低下を招くので好ましくない。一方、Tiイオンの固溶量が少なすぎる場合には、Li含有量増大などの効果が十分に発揮されないのでは好ましくない。

【0020】

更に、本発明の複合酸化物では、特にNiとMnのモル比は、 $0.2 < \text{Ni}/\text{Mn}$ (モル比) < 0.7 程度であることが好ましく、 $0.3 < \text{Ni}/\text{Mn}$ (モル比) < 0.6 程度であることがより好ましい。Tiを含有し、且つ上記したNi/Mnモル比とすることによって、特に、エネルギー密度の高い複合酸化物が得られる。

【0021】

本発明リチウムマンガン系複合酸化物において、層状および立方晶岩塩型の結晶構造を保つことができる限り、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-m-n}\text{Ni}_m\text{Ti}_n)_{1-x}\text{O}_2$ のxは、遷移金属イオン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。好ましくは0.05~0.30の範囲である。

【0022】

さらに、本発明複合酸化物は、充放電特性に重大な影響を及ぼさない範囲(最大10モル%程度)の水酸化リチウム、炭酸リチウム、チタン化合物、ニッケル化合物、マンガン化合

10

20

30

40

50

物(それらの水和物も含む)などの不純物相を含んでいても良い。

【0023】

本発明の複合酸化物は、通常の複合酸化物合成法である水熱反応法、固相反応法などにより製造することが可能である。特に、優れた充放電性能を有する複合酸化物を容易に形成可能である点から、水熱反応を利用した製造方法が好ましい。

【0024】

水熱反応を使用した製造方法の一例を示すと、まず、ニッケルイオン、マンガンイオン及びチタンイオンの生成源となる金属化合物を水、水/アルコール混合物などに溶解させた混合溶液をアルカリ性として沈殿物を形成する。次いで、これに酸化剤と水溶性リチウム化合物を添加してアルカリ性条件下で水熱処理を行うことによってTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。次いで、得られた複合酸化物にリチウム化合物を添加して焼成する。この際、リチウム化合物の添加量や焼成条件を調整することによって、粒径などの粉体特性やLi含有量等を制御して目的とする複合酸化物を得ることができる。以下、この製造方法について、具体的に説明する。

【0025】

ニッケル化合物、マンガン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であれば特に限定なく使用できる。通常、水溶性の化合物を用いればよい。この様な水溶性化合物の具体例としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩などの水溶性塩、水酸化物などを挙げることができる。これらの水溶性化合物は、無水物および水和物のいずれであってもよい。また、酸化物などの非水溶性化合物であっても、例えば、塩酸など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してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】

該混合水溶液におけるニッケル化合物、マンガン化合物及びチタン化合物の混合割合は、目的とする複合酸化物における各元素比と同様の元素比となるようにすればよい。

【0027】

混合水溶液中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ればよい。通常、ニッケル化合物、マンガン化合物及びチタン化合物の合計濃度を、0.01~5mol/l程度、好ましくは0.1~2mol/l程度とすればよい。

【0028】

該混合水溶液の溶媒としては、水を単独で用いる他、メタノール、エタノールなど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ても良い。水-アルコール混合溶媒を用いることにより、0℃を下回る温度での沈殿生成が可能となる。アルコールの使用量は、目的とする沈殿生成温度などに応じて適宜決めればよいが、通常、水100重量部に対して、50重量部程度以下の使用量とすることが適当である。

【0029】

該混合水溶液から沈殿物(共沈物)を生成させるには、該混合水溶液をアルカリ性とするればよい。良好な沈殿物を形成する条件は、混合水溶液に含まれる各化合物の種類、濃度などによって異なるので一概に規定出来ないが、通常、pH8程度以上とすることが好ましく、pH11程度以上とすることがより好ましい。

【0030】

該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、該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ればよい。また、アルカリを含む水溶液に該混合水溶液を添加する方法によっても共沈物を形成することができる。

【0031】

該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、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、アンモニアなど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、0.1

～20mol/l程度、好ましくは0.3～10mol/l程度の濃度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しても良い。

【0032】

沈殿生成の際には、混合水溶液の温度を-50℃から+15℃程度、好ましくは-40℃から+10℃程度にすることにより、反応時の中和熱発生が抑制され均質な共沈物が形成されやすくなる。

【0033】

該混合水溶液をアルカリ性とした後、更に、0～150℃程度（好ましくは10～100℃程度）で、1～7日間程度（好ましくは2～4日間程度）にわたり、反応溶液に空気を吹き込みながら、沈殿物の酸化・熟成処理を行うことが好ましい。

10

【0034】

得られた沈殿を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ができる。

【0035】

次いで、上記した方法で得られた沈殿物を、酸化剤および水溶性リチウム化合物とともにアルカリ性条件下で水熱処理に供する。水熱処理は、該沈殿物、酸化剤及び水溶性リチウム化合物を含む水溶液をアルカリ性条件下で加熱することによって行うことができる。加熱は、通常、密閉容器中で行えばよい。

20

【0036】

水熱反応に用いる水溶液では、ニッケル、マンガン及びチタンを含む沈殿物の含有量は、水1リットルあたり1～100g程度とすることが好ましく、10～80g程度とすることがより好ましい。

【0037】

水溶性リチウム化合物としては、例えば、塩化リチウム、硝酸リチウム等の水溶性リチウム塩、水酸化リチウム等を用いることができる。これらの水溶性リチウム化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、無水物および水和物の何れを用いても良い。

【0038】

水溶性リチウム化合物の使用量は、沈殿生成物中のNi、Mn及びTiの合計モル数に対するリチウム元素モル比として、 $Li/(Ni+Mn+Ti)=1\sim10$ 程度とすることが好ましく、3～7程度とすることがより好ましい。

30

【0039】

水溶性リチウム化合物の濃度は、0.1～10mol/l程度とすることが好ましく、1～8mol/l程度とすることがより好ましい。

【0040】

酸化剤としては、水熱反応時に分解して酸素発生するものであれば、特に限定無く使用でき、具体例として、塩素酸カリウム、塩素酸リチウム、塩素酸ナトリウム、過酸化水素水等を挙げることができる。

【0041】

酸化剤の濃度は、0.1～10mol/l程度とすることが好ましく、0.5～5mol/l程度とすることがより好ましい。

40

【0042】

水熱反応を行う際の水溶液のpHについては、通常、pH8程度以上とすることが好ましく、pH11程度以上とすることがより好ましい。

【0043】

沈殿物、酸化剤及び水溶液リチウム化合物を含む水溶液がアルカリ性条件下にある場合には、そのまま加熱すればよいが、pH値が低い場合には、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アンモニアなどを添加してpH値を上げればよい。

50

【0044】

水熱反応は、通常の水熱反応装置（例えば、市販のオートクレーブ）を用いて行うことができる。

【0045】

水熱反応条件は、特に限定されるものではないが、通常100～300℃程度で0.1～150時間程度とすればよく、好ましくは150～250℃程度で1～100時間程度とすればよい。

【0046】

水熱反応終了後、通常、残存するリチウム化合物などの残存物を除去するために、反応生成物を洗浄する。洗浄には、例えば、水、水-アルコール、アセトンなどを用いることができる。次いで、生成物を濾過し、例えば、80℃以上の温度（通常は100℃程度）で乾燥することにより、Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

10

【0047】

本発明においては、上記で得られたリチウムマンガン系複合酸化物をリチウム化合物とともに焼成することによって、Li含有量および粉体特性を制御して目的とする岩塩型を基本構造とするTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を得ることができる。

【0048】

リチウム化合物としては、リチウム元素を含む化合物であれば特に限定なく使用でき、具体例として、塩化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等のリチウム塩、水酸化リチウム、これらの水和物等を挙げることができる。リチウム化合物の使用量は、水熱法で得られたリチウムマンガン系複合酸化物1モルに対して0.01～2モル程度とすればよい。

20

【0049】

通常、反応性を向上させるために、水熱法で得られたリチウムマンガン系複合酸化物にリチウム化合物を加えて粉碎混合した後、焼成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ればよい。

【0050】

リチウム化合物は、粉末形態、水溶液形態等として用いることができるが、反応の均一性を確保するために、水溶液の形態で使用する方が好ましい。この場合、水溶液の濃度については、通常、0.1～10mol/l程度とすればよい。

【0051】

30

焼成雰囲気については、特に限定はなく、大気中、酸化性雰囲気中、不活性雰囲気中、還元雰囲気中等任意の雰囲気を選択できる。焼成温度は、200～1000℃程度とすることが好ましく、300～800℃程度とすることがより好ましい。焼成時間は、焼成温度まで達する時間を含めて0.1～100時間程度とすることが好ましく、0.5～60時間程度とすることがより好ましい。

【0052】

焼成終了後、通常、過剰のリチウム化合物を除去するために、焼成物を水洗処理、溶媒洗浄処理等に従う。その後、濾過を行い、例えば、80℃以上の温度、好ましくは100℃程度の温度で加熱乾燥してもよい。

【0053】

40

更に、必要に応じて、この加熱乾燥物を粉碎し、リチウム化合物を加えて、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（リチウムイオン二次電池用正極材料としての作動電圧領域における安定的な充放電特性、高容量など）をより一層改善することができる。

【0054】

本発明によるTi及びNi含有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。すなわち、正極材料として、本発明による新規な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）などを使用し、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などの溶媒に過塩素酸リチウム、 LiPF_6 などのリチウム塩を溶解させた溶液を使

50

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ればよい。

【発明の効果】

【0055】

本発明によれば、安価な原料及び元素を使用して、平均放電電圧が3V以上を保持でき、且つリチウムコバルト酸化物系正極材料と同等またはそれ以上の放電容量(200mAh/g以上)および重量エネルギー密度(700mWh/g以上)を有する、正極材料として有用な新規な複合酸化物を得ることができる。

【0056】

本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物がこのような大容量を有するのは、従来の正極材料とは異なり、放電曲線が放電終止電圧(2.0V)に向かって緩やかに低下していく形状であることによるものであり、放電終止電圧を2.0V程度まで下げることによって、容易に大容量化を実現することができる。

【0057】

また、本発明の複合酸化物は30℃で200mAh/g以上、0℃で140mAh/g以上、-20℃においても50mAh/g以上の大きな放電容量を有していることから、低温環境下においても優れた性能を発揮でき、小型民生用のみならず車載用などの大型リチウムイオン二次電池用正極材料としてきわめて有用である。

【0058】

特に、本発明の複合酸化物は、Liイオンを組成式中に多く含んでいるために充放電に寄与する成分が多く、かつ微粉末から構成されているために利用率が高く優れた充放電特性を発揮することができる。また高価なニッケルイオン含有量が30モル%以下と低く、低コストである。

【0059】

本発明の複合酸化物は、上記の優れた性能を有するものであり、高容量で、かつ低コストの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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0060】

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。

【0061】

実施例1

塩化ニッケル(II)6水和物11.88g、塩化マンガン(II)4水和物19.79g及び30%硫酸チタン水溶液80.00g(全量0.25mol、Ni:Mn:Tiモル比=1:2:2)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リチウム水溶液(蒸留水500mlに水酸化リチウム1水和物50gを溶解させた溶液)を作製した。この水酸化リチウム水溶液をチタン製ビーカーに入れ、エタノール200mlを加えて攪拌後、恒温槽内に静置し、恒温槽内を-10℃に保った。次いで、この水酸化リチウム水溶液に上記金属塩水溶液を2~3時間かけて徐々に滴下して、Ni-Mn-Ti沈殿物を形成させた。反応液が完全にアルカリ性(pH11以上)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日間空気を吹き込んで酸化処理して、沈殿を熟成させた。

【0062】

得られた沈殿を蒸留水で洗浄して濾別し、この沈殿生成物を水酸化リチウム1水和物50g、塩素酸カリウム50g、水酸化カリウム309g及び蒸留水600mlとともにポリテトラフルオロエチレンビーカー中に入れ、よく攪拌した。この水溶液のpHは11以上であった。その後、水熱反応炉(オートクレーブ)内に設置し、220℃で8時間水熱処理した。

【0063】

水熱処理終了後、反応炉を室温付近まで冷却し、水熱処理反応液を含むビーカーをオートクレーブ外に取り出し、生成している沈殿物を蒸留水で洗浄して、過剰に存在する水酸化リチウムなどの塩類を除去し、濾過することにより、粉末状生成物(Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物)を得た。

【0064】

濾過して得た粉末を、水酸化リチウム1水和物5.25gを蒸留水100mlに溶解させた水酸化リチウム水溶液と混合し、攪拌後、100℃において一晚乾燥し、粉碎して粉末を作製した。

【0065】

次いで、得られた粉末を大気中で1時間かけて650℃まで昇温し、その温度で1分間焼成後、炉中で室温付近まで冷却し、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Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を粉末状生成物として得た。

【0066】

10

この最終生成物のX線回折パターンを図3に示す。リートベルト解析結果(プログラムはRIETAN-2000を使用)より、すべてのピークは層状岩塩型のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)の単位胞

【0067】

【数1】

$$(R\bar{3}m)$$

【0068】

を有する結晶相(第一相： $a=2.886(2)\text{Å}$ ， $c=14.265(7)\text{Å}$)と、立方晶岩塩型の $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の単位胞

20

【0069】

【数2】

$$(Fm\bar{3}m)$$

【0070】

(第二相： $a=4.1077(3)\text{Å}$ 、第一相と第二相の存在割合28:72)で指数付けできた。

【0071】

化学分析(下記表1)により、NiおよびTiが仕込量に近いそれぞれ20モル%(m値)および39モル%(n値)含まれていること、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Ti})$ 値より計算されるx値が0.19であることから、実施例1において、Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物($\text{Li}_{1.19}(\text{Mn}_{0.41}\text{Ti}_{0.39}\text{Ni}_{0.20})_{0.81}\text{O}_2$)が得られたことが確認できた。またそのリチウム含有量xは、後述比較例1のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)に比べて大きいことが明らかであり、Ti固溶により、より多くのLiイオンが含まれていることがわかる。

30

【0072】

図4は、実施例1で最終生成物として得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物の電子顕微鏡写真を電子的に画像処理した図面である。図4から、実施例1により、粒径が100nm以下のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物が形成されていることが明らかである。

40

【0073】

下記表1には、実施例1で得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物と、後述する実施例2及び比較例1で得られた複合酸化物について、比表面積と化学分析値を示す。表1から、実施例1で得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物は、比較例1のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)に比べて大きな比表面積を有していることが明らかである。

【0074】

【表 1】

	比表面積 /(m ² /g)	Li 量/ 重量%	Ni 量/ 重量%	Mn 量/ 重量%	Ti 量/ 重量%	組成式 Li _{1+x} (Mn _{1-m-n} Ni _m Ti _n) _{1-x} O ₂ における		
						x 値	m 値	n 値
実施例 1	41.1	9.68	11.2	21.1	17.8	0.19	0.20	0.39
実施例 2	42.3	9.57	11.3	21.5	17.9	0.18	0.20	0.39
比較例 1	32.1	7.17	30.3	28.4	----	0.00	0.50	----

【0075】

10

実施例2

実施例1と同様にして、沈殿形成及び水熱処理を行って、濾過により粉末状生成物を得た。

【0076】

次いで、実施例1と同様にして、濾過して得た粉末を、水酸化リチウム1水和物5.25gを蒸留水100mlに溶解させた水酸化リチウム水溶液と混合し、攪拌後、100℃において一晚乾燥し、粉碎して粉末を作製した。

【0077】

その後、得られた粉末を大気中で1時間かけて600℃まで昇温し、その温度で1分間焼成後、炉中で室温付近まで冷却し、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Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を粉末状生成物として得た。

20

【0078】

この最終生成物のX線回折パターンを図3に示す。リートベルト解析結果(プログラムはRIETAN-2000を使用)より、すべてのピークは層状岩塩型のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物(LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂)の単位胞

【0079】

【数3】

$$(R\bar{3}m)$$

30

【0080】

を有する結晶相(第一相：a=2.889(2) Å, c=14.283(7) Å)と、立方晶岩塩型のα-LiFeO₂の単位胞

【0081】

【数4】

$$(Fm\bar{3}m)$$

【0082】

40

(第二相：a=4.1099(3) Å、第一相と第二相の存在割合34:66)で指数付けできた。

【0083】

化学分析(上記表1)により、NiおよびTiが仕込量に近いそれぞれ20モル%(m値)および39モル%(n値)含まれていること、Li/(Ni+Mn+Ti)値より計算されるx値が0.18であることから、実施例2において、Ti及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物(Li_{1.18}(Mn_{0.41}Ti_{0.39}Ni_{0.20})_{0.82}O₂)が得られたことが確認できた。またそのリチウム含有量xは、後述比較例1のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物(LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂)に比べて大きいことが明らかであり、Ti固溶によりより多くのLiイオンを含んでいることがわかる。

【0084】

図4には、実施例2で最終生成物として得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸

50

化物の電子顕微鏡写真を電子的に画像処理した図面も示す。図4から、実施例2により、粒径が100nm以下のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物が形成されていることが明らかである。また、上記表1から実施例2で得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物は、後述する比較例1のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)に比べて大きな比表面積を有していることが明らかである。

【0085】

比較例1

実施例1と同様にして、塩化ニッケル(II)6水和物29.72g、塩化マンガン(II)4水和物24.75g(全量0.25mol、Ni:Mnモル比=1:1)を500mlの蒸留水に加えることにより得られたFe-Mn混合水溶液から沈殿物を形成し、熟成した後、水熱処理、水洗・濾過工程によりリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)を得た。

10

【0086】

次いで、水酸化リチウム1水和物5.25gを蒸留水100mlに溶解させた水酸化リチウム水溶液と、上記粉末とを混合し、100℃で乾燥し、粉碎して、粉末状生成物を得た。得られた粉末状生成物を大気中で1時間かけて750℃まで昇温し、その温度で1分間焼成後、炉中で室温付近まで冷却し、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、鉄含有 Li_2MnO_3 を粉末状生成物として得た。

【0087】

この最終生成物のX線回折パターンを図3に示す。すべての回折ピークは、層状岩塩型のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)の単位胞

20

【0088】

【数5】

$$(R \bar{3} m)$$

【0089】

を有する結晶相(第一相： $a=2.8795(5) \text{ \AA}$ 、 $c=14.2779(19) \text{ \AA}$)と、立方晶岩塩型の $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の単位胞

【0090】

【数6】

30

$$(Fm \bar{3} m)$$

【0091】

(第二相： $a=4.0966(4) \text{ \AA}$ 、第一相と第二相の存在割合59:41)で指数付けできた。上記結果より層状岩塩型結晶相を含むリチウムニッケルマンガン系複合酸化物が生成していることが確認できた。得られた層状岩塩型結晶相の格子定数は、既に報告されているリチウムニッケルマンガン系複合酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) (格子定数 $a=2.883 \text{ \AA}$ 、 $c=14.273 \text{ \AA}$)に近い値であった(J. S. Kim et al., Electrochemistry Communications 4, 205-209 (2002).)。

40

【0092】

化学分析(上記表1)により、Niが仕込量通り50モル%(m値)含まれていること、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})$ 値より計算されるx値が0.00であることから、比較例1で得られた試料の平均組成は($\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50})_{1.00}\text{O}_2$)となる。

【0093】

上記化学分析の結果より、比較例1で得られた試料では、Li含有量が実施例1で得られた試料と比べて少なく、同一焼成条件下にもかかわらずTiが固溶していないことによりLi欠損が生じていることが確認できた。

【0094】

図4には、比較例1において最終生成物として得られたリチウムニッケルマンガン系複

50

合酸化物の電子顕微鏡写真を電子的に画像処理した図面も示す。図4から、比較例1においても、実施例1と同様に粒径が100nm以下のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物が形成されていることが確認できる。しかしながら表1に示されている比表面積は実施例1の試料に比べて小さく、粒成長が生じていることがわかる。

【0095】

以上の結果より、比較例1では、硫酸チタンが無添加であること以外は実施例1および実施例2と同じ製造条件で複合酸化物を作製したにもかかわらず、Li欠損が生じたことが明らかである。この結果から、実施例1および実施例2に記載したようにチタンイオンを固溶させることによって、Li欠損の抑制効果があることが確認できた。

【0096】

充放電試験

上記実施例1および比較例1で得た各複合酸化物20mgに対し、アセチレンブラック5mg、PTFE粉末0.5mgを乾式混合したものを正極材料とし、Li金属を負極材料として用い、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に支持塩である LiPF_6 を溶解させた1M溶液を電解液としてコイン型リチウム電池を作成した。このリチウム電池の充放電特性を60℃において(電位範囲2.5-4.5V、電流密度42.5mA/g)充電開始にて検討した。

【0097】

図5は、実施例1と比較例1の各正極材料を用いたリチウム電池について、初期充放電特性を示すグラフである。図5において、右上がりの曲線は充電曲線に対応し、右下がりの曲線は放電曲線に対応する。表2に初期充放電容量、エネルギー密度、充放電効率を示す。

【0098】

【表2】

	初期充電容量 /(mAh/g)	初期放電容量 /(mAh/g)	初期充放電 効率*/%	初期放電平均電圧 /V	初期放電重量エネルギー密度 ** /(mWh/g)
実施例1	283	237	84	3.29	780
比較例1	195	165	85	3.58	591

【0099】

図5および表2から、実施例1のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物からなる正極材料を用いた電池は、比較例1のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物からなる正極材料を用いた電池と比較すると、充放電効率はほぼ同等であり、平均電圧は下がるにもかかわらず、初期充放電容量、エネルギー密度が大きいことが明らかである。

【0100】

図6および表3は、上記と同じ充放電試験条件において上限電圧を4.5Vから4.8Vにあげた初期充放電データである。これらの結果から、上限電圧を0.3V高くすることにより、初期充放電容量及びエネルギー密度をさらに増大させることが可能であることがわかった。

【0101】

【表3】

	初期充電容量 /(mAh/g)	初期放電容量 /(mAh/g)	初期充放電 効率*/%	初期放電平均電圧 /V	初期放電重量エネルギー密度 ** /(mWh/g)
実施例1	342	260	76	3.24	840

【0102】

以上の結果から、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガ系複合酸化物は、60℃という高温の充放電試験において優れた充放電特性を示すものであり、リチウムイオン二次電池用リチウムマンガ系正極材料として、優れた性能を有することが確認できた。

【0103】

さらにより低温での充放電特性を評価するために、上記実施例2および比較例1で得た各複合酸化物20mgに対し、アセチレンブラック5mg、PTFE粉末0.5mgを乾式混合したものを正極材料とし、Li金属を負極材料として用い、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に支持塩であるLiPF₆を溶解させた1M溶液を電解液としてコイン型リチウム電池を作製した。このリチウム電池の充放電特性を30℃において(電位範囲2.5-4.8V、電流密度42.5mA/g)充電開始にて検討した。

10

【0104】

図7は、実施例2と比較例1の各正極材料を用いたリチウム電池について、初期充放電特性を示すグラフである。図7において、右上がりの曲線は充電曲線に対応し、右下がりの曲線は放電曲線に対応する。また、表4には、初期充放電容量、エネルギー密度、充放電効率を示す。

【0105】

【表4】

	初期充電容量 /(mAh/g)	初期放電容量 /(mAh/g)	初期充放電 効率*/%	初期放電平均電圧 /V	初期放電重量エネルギー密度 ** /(mWh/g)
実施例2	317	242	76	3.28	793
比較例1	217	184	85	3.65	672

20

【0106】

図7および表4から、実施例2のTi及びNi含有リチウムマンガ系複合酸化物正極材料を用いた電池は、比較例1のリチウムニッケルマンガ系複合酸化物正極材料を用いた電池と比較すると、充放電効率はほぼ同等であり、平均電圧は下がるにもかかわらず、初期充放電容量、エネルギー密度が大きいことが明らかである。

30

【0107】

以上の結果から、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガ系複合酸化物は、30℃という室温での充放電試験においても優れた充放電特性を示すものであり、リチウムイオン二次電池用Ti及びNi含有リチウムマンガ系正極材料として、優れた性能を有することが確認できた。

【0108】

さらにより低温での充放電特性を評価するために上記実施例2および比較例1で得た各複合酸化物20mgに対し、アセチレンブラック5mg、PTFE粉末0.5mgを乾式混合したものを正極材料とし、Li金属を負極材料として用い、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に支持塩であるLiPF₆を溶解させた1M溶液を電解液としてコイン型リチウム電池を作製した。このリチウム電池の充放電特性を30℃において(電位範囲2.0-4.8V、電流密度42.5mA/g)充電開始にて検討した。なお放電時の温度を30℃の他に0℃、-20℃と変化させた。-20℃の放電時は、電流密度を8.5mA/gに下げた場合の特性評価も実施した。また各温度の放電試験前に同一の電流密度で30℃での充電-放電-充電を実施した。

40

【0109】

図8は、実施例2(図中の実線)と比較例1(図中の破線)の各正極材料を用いたリチウム電池について、30℃、4.8Vまで充電後の3種の異なる温度(30℃、0℃、-20℃)での放電特性を示すグラフである。また、下記表5には、この試験で得られた充放電データ値を示す。

【0110】

50

【表 5】

	30℃、電流密度 42.5mA/g における 放電容量/(mAh/g)	0℃、電流密度 42.5mA/g における 放電容量/(mAh/g)	-20℃、電流密度 42.5mA/g における 放電容量/(mAh/g)	-20℃、電流密度 8.5mA/g における 放電容量/(mAh/g)
実施例 2	243	149	31	55
比較例 1	179	134	20	33

【0111】

図8および表5から、実施例2のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物正極材料を用いた電池は、比較例2のリチウムニッケルマンガン系複合酸化物正極材料を用いた電池と比較して、どの温度においても放電容量が大きいことが明らかである。

10

【0112】

以上の結果から明らかなように、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物は、60℃という高温において優れた放電特性を示すだけでなく、30℃での大電流密度下あるいは-20℃という低温においても優れた放電特性を有するものであった。よって、本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物は、リチウムイオン二次電池用正極材料として、優れた性能を有することが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0113】

20

【図1】本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を構成する結晶相の中で、層状岩塩型構造の結晶相を模式的に示す図面である。

【図2】本発明のTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物を構成する結晶相の中で、立方晶岩塩型構造の結晶相を模式的に示す図面である。

【図3】実施例1、実施例2及び比較例1で得られた各試料のX線回折パターンを示す図面である。

【図4】実施例1及び実施例2で得られたTi及びNi含有リチウムマンガン系複合酸化物の電子顕微鏡写真と比較例1で得られたリチウムニッケルマンガン系複合酸化物の電子顕微鏡写真を電子的に画像処理した図面である。

【図5】実施例1および比較例1で得られた試料をそれぞれ正極材料として用いたコイン型リチウム電池の60℃における初期充放電特性を示すグラフである。

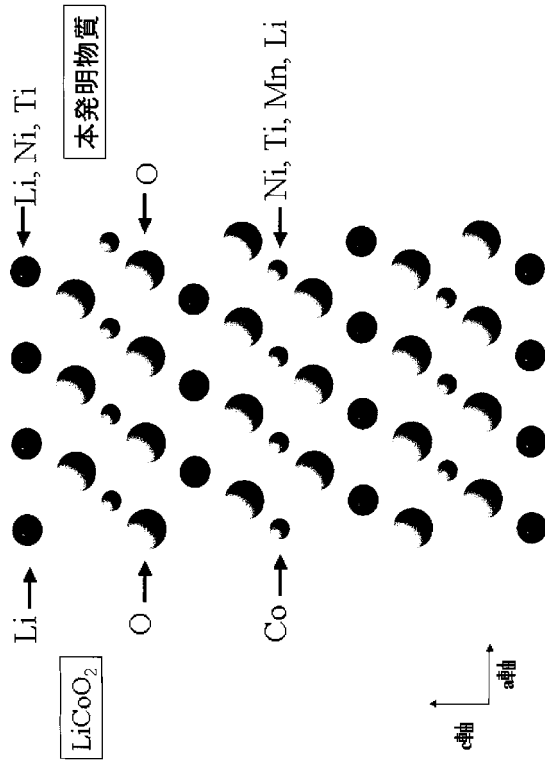
30

【図6】実施例1で得られた試料を正極材料として用いたコイン型リチウム電池の上限電圧を4.8Vとした際の60℃における初期充放電特性を示すグラフである。

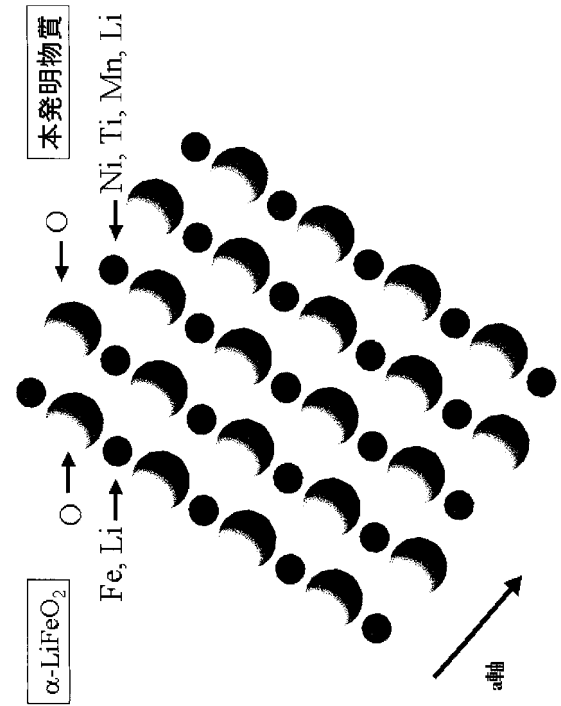
【図7】実施例2および比較例1で得られた試料をそれぞれ正極材料として用いたコイン型リチウム電池の30℃における初期充放電特性を示すグラフである。。

【図8】実施例2と比較例1で得られた各試料をそれぞれ正極材料として用いたコイン型リチウム電池について、30℃、4.8Vまで充電後、30℃、0℃、-20℃における、電流密度42.5mA/gでの初期放電特性（上図）と-20℃における電流密度8.5mA/gでの2.0Vまでの初期放電特性（下図）を示すグラフである。

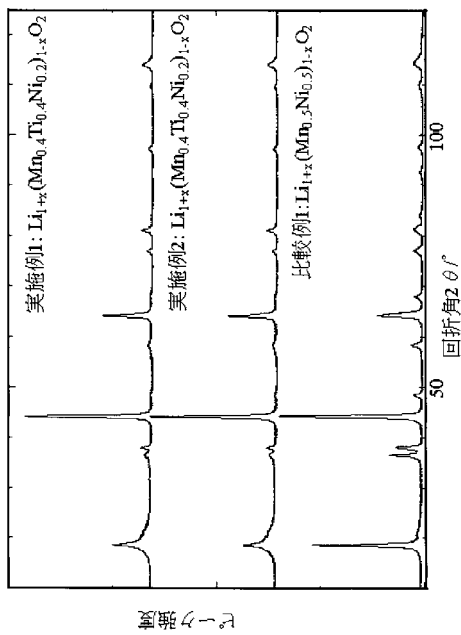
【図 1】



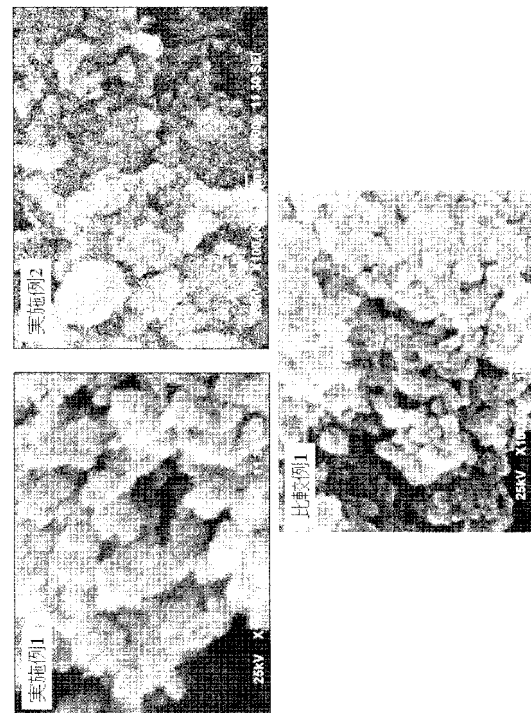
【図 2】



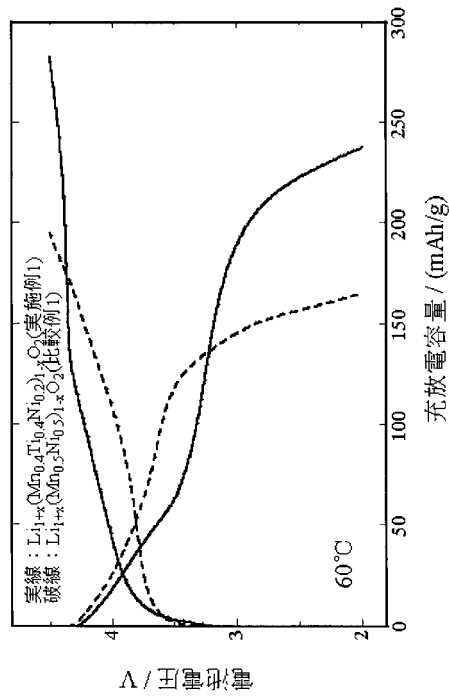
【図 3】



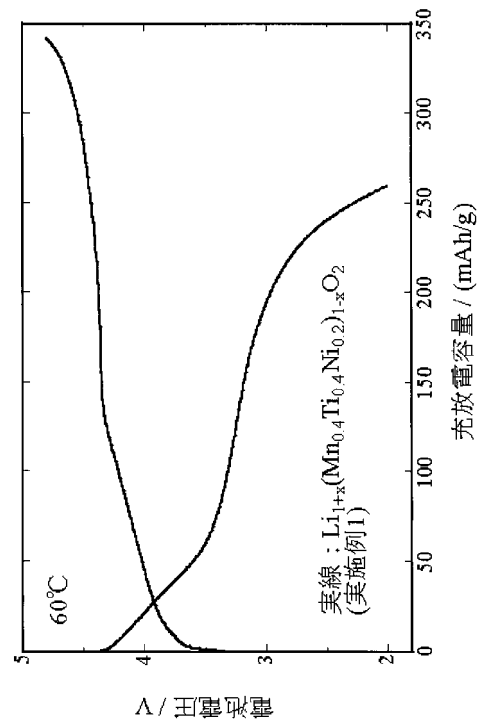
【図 4】



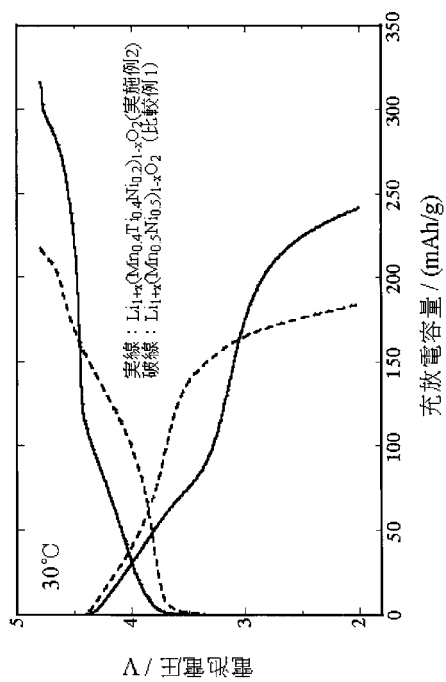
【図 5】



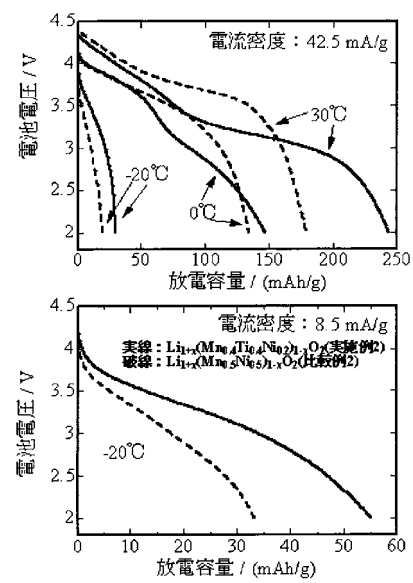
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 辰巳 国昭

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 米国特許出願公開第2002/0114995 (US, A1)

特開2000-223122 (JP, A)

特開2002-042893 (JP, A)

特開2002-145623 (JP, A)

特開2003-089526 (JP, A)

特開2003-306332 (JP, A)

特開2005-100922 (JP, A)

特開2005-268127 (JP, A)

特開2006-036621 (JP, A)

特開2006-236830 (JP, A)

特開2006-265032 (JP, A)

国際公開第2002/073718 (WO, A1)

Seung-Taek MYUNG, et al., Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ by an emulsion drying method and effect of Ti on structure and electrochemical properties, Chemistry of Materials, 2005, Vol.17, No.9, pp.2427-2435

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00

C01G49/10-99/00

H01M4/131

H01M4/58

H01M10/05