

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4018747号

(P4018747)

(45) 発行日 平成19年12月5日(2007. 12. 5)

(24) 登録日 平成19年9月28日(2007. 9. 28)

(51) Int. Cl.	F I	
CO 1 G 45/00 (2006. 01)	CO 1 G 45/00	
CO 1 B 13/36 (2006. 01)	CO 1 B 13/36	
CO 1 G 49/00 (2006. 01)	CO 1 G 49/00	A
CO 1 G 51/00 (2006. 01)	CO 1 G 51/00	A
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00	A
請求項の数 12 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平8-511387	(73) 特許権者
(86) (22) 出願日	平成7年9月28日(1995. 9. 28)	ツェントゥルム フェーア ゾンネンエネ
(65) 公表番号	特表平10-509683	ルギーウント ヴァッサーシュトゥッ
(43) 公表日	平成10年9月22日(1998. 9. 22)	フォルシュング バーデンヴェルテムベ
(86) 国際出願番号	PCT/EP1995/003842	ルク ゲマインニュッツィヒ シュティフ
(87) 国際公開番号	W01996/010538	トゥング
(87) 国際公開日	平成8年4月11日(1996. 4. 11)	ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト
審査請求日	平成14年7月3日(2002. 7. 3)	ヘッセブリュールシュトラッセ 21ツェ
(31) 優先権主張番号	P4435117.8	ー
(32) 優先日	平成6年9月30日(1994. 9. 30)	(73) 特許権者
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	ヴァルタ バテリー アーゲー
		ドイツ連邦共和国 ハノーファー アム ラ
		イネウファー 51
		(74) 代理人
		弁理士 正林 真之
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三元混合リチウム酸化物、それらの製造方法及びそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スピネル型結晶構造を有する、一般式 (I)

$$Li_yMe_xMn_{2-x}O_4 \quad (I)$$

(式中、Meは、元素周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、IIb族、IIIb族、IVb族、VIb族、VIIb族及びVIII族の少なくとも1種の金属カチオンを表し、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y \leq 1.2$ である)

の三元混合リチウム酸化物であって、

前記三元混合リチウム酸化物は、式 (I) の当該混合酸化物を得るのに必要な反応成分を、塩基性水溶液に溶解した水酸化物及び／又は水溶性金属塩の形態で嫌気化した条件下で反応させてヒドロキシル化反応生成物を含む平均粒径が $10 \mu m$ 以下の均質な懸濁液を形成し、前記ヒドロキシル化反応生成物の懸濁液から水を除去すると共に、更に除去可能な溶剤を除去し、乾燥させた反応生成物を、 $500 \sim 900^\circ C$ の温度まで、 $1 \sim 20 K$ /分の加熱速度で加熱することによって高温処理に付すことで得られ、ホスト格子中にドーピング剤としての前記Meが均一な分布を有しており、レントゲン撮影的に純粋な相形態である三元混合リチウム酸化物。

【請求項 2】

Meが、元素周期律表の第4周期の遷移金属から選択される少なくとも1種のカチオンである請求の範囲第1項記載の三元混合リチウム酸化物。

【請求項 3】

10

20

Meが、鉄、チタン、アルミニウム、コバルト及びニッケルから選択されるカチオンである請求の範囲第1項又は第2項記載の三元混合リチウム酸化物。

【請求項4】

式(1)の当該混合酸化物を得るのに必要な反応成分を、塩基性水溶液に溶解した水酸化物及び／又は水溶性金属塩の形態で嫌気化した条件で反応させてヒドロキシル化反応生成物を含む平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の均質な懸濁液を形成させ、ヒドロキシル化反応生成物の懸濁液から水を除去すると共に、更に除去可能な溶剤を除去し、乾燥させた反応生成物を、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ の温度まで、 $1\sim 20\text{K}/\text{分}$ の加熱速度で加熱することによって高温処理に付し、混合酸化物を形成させる段階を含む、請求の範囲第1項から第3項いずれか記載の三元混合リチウム酸化物を製造する方法。

10

【請求項5】

$0\sim 25^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応を実施する請求の範囲第4項記載の方法。

【請求項6】

反応に用いる溶剤が、水もしくは水／アルコール混合物又は低分子量炭化水素と水混和性アルコールとの混合物を含む請求の範囲第4項又は第5項記載の方法。

【請求項7】

アンモニア及び／又は水混和性アミンの添加によって塩基性溶媒の標準化を実施する請求の範囲第4項から第6項いずれか記載の方法。

【請求項8】

反応に加わる金属カチオンMeが、錯化によって安定化された形態にある請求の範囲第4項から第7項いずれか記載の方法。

20

【請求項9】

懸濁液を噴霧乾燥させることにより、水の除去と共に更に除去可能な溶剤の除去を実施する請求の範囲第4項から第8項いずれか記載の方法。

【請求項10】

噴霧乾燥を $120\sim 200^\circ\text{C}$ の温度で実施する請求の範囲第9項記載の方法。

【請求項11】

懸濁液を凍結乾燥させることにより、水の除去と共に更に除去可能な溶剤の除去を実施する請求の範囲第4項から第8項いずれか記載の方法。

【請求項12】

30

請求の範囲第1項から第3項いずれか記載の混合リチウム酸化物又は請求の範囲第4項から第11項いずれか記載の方法によって得られた混合リチウム酸化物の、二次リチウム電池におけるカソード材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

本発明は、三元混合リチウム酸化物に関し、特に、スピネル型結晶構造を有するドーピングされたリチウムマンガン酸化物、それらの製造方法及び特に二次リチウム電池におけるカソード材料としてのそれらの用途に関する。

充電式リチウム電池は、達成できる高いエネルギー密度のため、また、低い重量のため、広い範囲の用途に関し、携帯式電子機器、たとえばビデオカメラやラップトップコンピュータのための蓄電器としても、将来的には、トラクション電池としても、その必要性が増大している。

40

アノード材料としての元素リチウムの使用は、リチウムが溶解し、再付着するときの樹枝状結晶形成によって、不十分なサイクル安定性をもたらし、また、相当な危険をまねくことが知られている。

これらの問題を解消する試みが、いわゆる”リチウムイオン”電池又は”ロッキングチェア”電池の開発につながった。この機能の原理、アノード及びカソードの両方に関してリチウムを可逆的にインタカレートすることができる電極材料の使用に基づく。現在、リチウム含有炭素化合物が通常、アノードとして用いられ、リチウム含有三元酸化物系がカソードとして用いられている。

可能な限り最高のエネルギー密度を達成することができるよう、好ましくは、 Li/L

50

i^+ が3～4 Vの間の電位でリチウムをインタカレートすることができるカソード材料が用いられる。これらの要件を満たす最も有望な材料には、コバルト、ニッケル及びマンガンの酸化物に基づく三元リチウム化合物がある。

マンガン酸リチウムのうち、スピネル $LiMn_2O_4$ 及びスピネルに関連する化合物（たとえば $Li_4Mn_4O_9$ 及び $Li_4Mn_5O_{12}$ ）がカソード材料として最高の特性を示す（Thackerayら、Mater. Res. Bull. 18, 561 (1983)）。

原則として、これらの材料は、相当する酸化物及び／又は炭酸塩を混合し、その混合物を高温に加熱することによる固相反応によって製造される（米国特許第4980251号、J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 10, 1991, pp.2859-2864及び特開平3-283 356号）。原則として、これは、そのサイクル寿命が通常は不十分である化学量論的スピネルを生じさせる

10

。従来技術によると、これらのカソード材料、特に酸化マンガンの電池関連特性は、製造パラメータ、特に反応温度に厳密に依存する。

利点は、均一な粒子分布を有する材料をもたらし可能な限り最低の温度での合成処理によって提供される。また、米国特許第5135732号及びH. HuangのJ. Electrochem. Soc. 141 (1994) L76によると、アセテート前駆体を介する低温合成により、酸化コバルト又は酸化マンガン为基础とする関連リチウム化合物を製造することもできる。

同様に、過マンガン酸塩溶液の部分的還元が、低温でのリチウムマンガン酸化物の合成を可能にする（Bach et al., J. Solid State Chem. 88 (1988), 325）。

純粋な三元酸化物は、限られたサイクル寿命しか有さず、サイクル数が増すにつれ、容量の連続的劣化がしばしば見られる。そしてそれは、リチウムカチオンが組み込まれ、取り出されるときホスト酸化物の格子構造の変化及び欠陥によって起こり得る。

20

スピネル型構造又はスピネル関連構造を有するカソード材料を生じさせる、これまで公知のすべての低温合成法を用いると、生成物は、純粋な三元酸化物であるか、格子に組み込まれない炭素の添加混合物を含む三元酸化物となる。

本発明の目的は、特に充電式二次リチウム電池のカソード材料として適当であるドーピングされた三元混合リチウム酸化物を提供することである。もう一つの目的は、これらの混合酸化物を製造するための、ドーピングのタイプ及び程度の体系的制御を可能にする簡単な方法を提供することである。

この目的は、本発明により、請求の範囲第1項記載の混合酸化物及び請求の範囲第4項記載のそれらの製造方法によって達成される。本発明の主題の好ましい改善が従属の請求項に明記される。

30

図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

図1は、実施例1で得られた混合酸化物のX線粉末回折図である。

図2は、実施例1で得られた混合酸化物の粉末粒子分布図である。

図3は、実施例1で得られた混合酸化物を二次リチウム電池中の陽極として用いた場合の充電・放電曲線を示す図である。

本発明は、スピネル型結晶構造を有する、一般式、 (I)



（式中、Meは、元素周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、IIb族、IIIb族、IVb族、V Ib族、VIIb族及びVIII族の少なくとも1種の金属カチオンを表し、 $0 < x < 1$ 、好ましくは $0 < x < 0.5$ であり、

40

$0 < y \leq 1.2$ である）

の三元混合リチウム酸化物であって、

式(I)の当該混合酸化物を得るの必要な反応成分を、塩基性水溶液に溶解した水酸化物及び／又は水溶性金属塩の形態で反応させて均質懸濁液を形成し、ヒドロキシル化反応生成物の懸濁液から水を除去すると共に、更に除去可能な溶剤を除去し、乾燥させた反応生成物を、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度まで、 $1 \sim 20\text{ K/分}$ の加熱速度で加熱することによって高温処理に付し、当該混合酸化物をレントゲン撮影的に純粋な相形態で形成することによって得ることができる三元混合リチウム酸化物に関する。

50

本発明によると、本発明の化合物のホスト格子中において不純物カチオンでドーピングすると、多くの場合、ホスト格子中に有利な効果が得られることがわかった。種々の酸化状態の金属カチオンでのドーピングは、制御された欠陥をホスト格子構造中に有する非化学量論的化合物の製造を可能にする。これらの変化は、電気化学的サイクリング中のホスト格子構造の安定化をもたらして、最終的に、カソード材料として使用されるとき有効寿命の延長をもたらす。

本発明による混合酸化物は、ホスト格子中のドーピング剤の完全に均一な分布を有するという点で、公知の総称的混合酸化物とは異なり、その結果、カソード材料として用いられるならば、改善され電池特性が達成される。

上記式 (I) 中の金属カチオン M^{+} は、好ましくは、元素周期律表の第 4 周期の遷移金属から選択される少なくとも 1 種のカチオンである。特に好適な金属カチオンは、鉄、チタン及びアルミニウム、又はコバルト及びニッケルである。

本発明はまた、三元混合リチウム酸化伽製造する方法であって、式 (I) の当該混合酸化物を得るのに必要な反応成分を、塩基性水溶液に溶解した水酸化物及び／又は水溶性金属塩の形態で反応させて均質な懸濁液を形成する段階と、ヒドロキシル化反応生成物の懸濁液から水を除去すると共に、更に除去可能な溶剤を除去する段階と、乾燥させた反応生成物を、500～900℃の温度まで、1～20K/分の加熱速度で加熱することによって高温処理に付す段階と、当該混合酸化物をレントゲン撮影的に純粋な相形態で形成する段階とを含む方法に関する。

本発明の方法は、反応体どうしの反応を低温で、好適には約 0～25℃の範囲の温度で実施できるという点で有利である。好ましくは、反応は、2～15℃で実施し、より好ましくは 5～10℃で実施する。

本発明によると、反応体は、水酸化物及び／又は水溶性の金属塩の形態で用いられる。場合によっては、たとえばアルミニウムでドーピングする場合には、安定化した酸化物ゾルを用いることができる。

原則として、最初の酸化物沈殿に要する水酸化物イオンは、その一部だけを金属水酸化物として直接導入することができる。しかし、必要な塩基餾分の量は、アンモニア及び／又は水混和性アミンを反応混合物に加えることにより、容易に達成することができる。好適なアミンは、第一級、第二級又は第三級アミン、たとえばメチルアミン、ジブチルアミン又はトリメチルアミンである。

有利には、金属カチオン M^{+} は、錯化によって安定化させた形態で反応混合物に加えることができる。好適な安定化錯化剤は、特に、当該金属カチオン上で二座、三座又は多座の配位子として作用することができるものであり、供与体原子は任意に窒素、酸素又は炭素である。錯化剤として適した窒素配位子として挙げるべき例には、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチルジアミノエタン及びトリエタノールアミンがある。また、ドーピング剤として作用する金属カチオン、たとえばアルミニウム及びチタンを、それらの 2, 4-ペンタンジオネートの形態又はそれらのアルコキシドの形態で導入することも可能である。さらには、金属カチオン、たとえばアルミニウム、チタン又はジルコニウムを、それらのアルキル化合物の形態で、又は、例えばチタンもしくはジルコニウムの場合には、それらのシクロペンタジエニル化合物の形態で用いることもできる。

この新規な方法の反応に適した溶剤には、水又は水／アルコール混合物がある。π結合配位子、たとえばシクロペンタジエニル配位子を含む金属アルキル又は錯体を使用するならば、溶剤は、これらの反応体中の金属-炭素結合の特性に応じて選択すべきである。特に、共沈をゆっくりと実施し、高速で攪拌しながら反応を実行することができる場合、好適な反応体は、低分子量炭化水素と水混和性アルコールとの混合物を含む。したがって、互いに混和しない、又は部分的にしか混和しない 2 種の溶剤を用いて沈殿させることも可能である。

本発明の方法では、安定な、すなわち沈降しない懸濁液が得られるように、固体画分の沈殿を同時かつ好ましくはゆっくりと実施する。究極的に、これは、ドーピング剤として導

10

20

30

40

50

入される金属カチオンのきわめて均一な分布を有する混合酸化物を得ることを可能にする。ドーピング剤のこの均一な分布を説明し得る理由は、反応中に溶解する金属カチオンが、中間体として得られる「湿性の」ヒドロキシル化反応生成物中に非常に均一に分布しているということである。この均一な分布は、そのような混合酸化物を固体状態反応によって製造する公知の方法と比べた場合、きわめて重要な利点である。

このようにして得られた懸濁液は、形成されたヒドロキシル化反応生成物のきわめて微細な粒子を含み、その粒径分布は非常に狭い範囲にある。平均粒径は普通 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。懸濁液は、約 $5\sim 30$ 時間の長期間にわたり、沈降する傾向を示さない。この懸濁液は、問題なく室温で貯蔵することができる。

反応生成物の混合酸化物段階への転換に備えるためには、水を除去すると共に、更に除去可能な溶剤を懸濁液から除去しなければならない。このためには、好ましくは、懸濁液を $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で好適に実施される噴霧乾燥に付す。同等に、より時間を要するが、懸濁液を凍結乾燥に付すことも可能である。凍結乾燥は、好適には、液体窒素によって球形に凝固させた懸濁液の滴に対して実施する。

乾燥させた反応生成物は、原則として、ゆるい粉末として存在する。この粉末が吸湿性であるならば、乾燥した保護ガスのもとで扱うべきである。

そして、このようにして得られた微粉状反応生成物を、適当な炉、たとえばマッフル炉の中で、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ の加熱を含む高温処理に付すことができる。

このようにして得られた混合酸化物は、高い相純度を有し、カソード材料として使用するの良好な電気化学的特性をもってきわだつものである。したがって、本発明はまた、新規な混合酸化物の、二次リチウム電池、たとえばいわゆる“ロングチェア”電池のカソード材料としての用途にも関する。

本発明の方法は、混合酸化物を大量に製造することを可能にする。反応体は均質な溶解形態で反応するため、比較的大きな量を製造するときでも、固相反応にまつわる公知の難題はまさに生じない。反応体の均質相反応は、特に、きわめて少量のドーピング剤を固体マトリックス中に非常に均一に分散させることができる。これは、公知の固相反応の場合には、不可能であるか、または、このような程度にまでするのは不可能である。

以下の実施例を参照しながら本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

式 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ の混合酸化物の製造

水酸化リチウム 6.13 g (0.25 mol)、 25 容量%アンモニア水溶液 75 ml 及び脱イオン水 500 ml の均質な混合物を窒素で 15 分間嫌気化し、同時に 5°C に冷却した。この明澄な溶液を、この温度で、マグネティックスターラにより、マンガンジニトレート 4 水和物 184.42 (0.72 mol) を水 150 ml に溶解した、すでに嫌気化しておいた水溶液と 5 時間添加混合した。酸素を厳密に除去すると、純粋な白色懸濁液（親懸濁液）が得られた。

親懸濁液 250 ml を、 5°C で攪拌しながら、鉄トリニトレート 9 水和物 8.16 g (0.02 mol) の製造したばかりの嫌気化した明澄な水溶液 20 ml と 2 時間混合した。形成されたココア褐色の懸濁液を、空気を排除しながら、より先の処理まで 5°C で貯蔵した。このようにして製造した懸濁液は、何時間も沈降する傾向を示さなかった。

さらに固体へと処理するために、懸濁液を攪拌しながら $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ に加熱し、噴霧乾燥（ポンプ容量： $2\text{ ml}/\text{分}$ 、ノズル： 0.7 mm 、キャリアガス流量： $300\text{ l}/\text{h}$ 、入口温度： 156°C ）によって執拗な湿気を除去した。それ自体を噴霧乾燥する間は、空気を導入した。乾燥した黒色の生成物は吸湿性であり、さらに処理するまで湿気の進入から保護しなければならないものであった。

酸化物相に転換するために、生成物を室温から 700°C に加熱し、同時に乾燥空気を通した。加熱速度は $3\text{ K}/\text{分}$ であった。追加の空気を供給することなく、最終温度を 12 時間維持した。

この方法で得られた混合酸化物の X 線粉末回折図を図 1 に示す。

10

20

30

40

50

図2は、この混合酸化物の粒径分布分析の結果を示す。平均粒径(d_{50})が約 $10\mu\text{m}$ であることがわかる。

図3は、この混合酸化物を二次リチウム電池の陽極に使用したときの4.6～3.5Vでの充電・放電曲線を示す。この場合に使用した陰極はリチウム金属であった。

実施例2

式 $\text{LiTi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ の混合酸化物の製造

実施例1にしたがって得られた親懸濁液 250ml を、実施例1に記載のようにして、嫌気化した無水エタノール 10ml に溶解したテトラエトキシチタン 4.56g (0.02mol)と滴下的に添加混合した。チタンアルコラートのゆっくりした加水分解により、薄黄色の懸濁液が徐々に形成した。噴霧乾燥(ポンプ容量: $3\text{ml}/\text{分}$ 、ノズル: 0.7mm 、キャリアガス流量: $350\text{l}/\text{h}$ 、入口温度: 160°C)により、沈降安定性の懸濁液を執拗な液体から解放した。生成物は薄褐色であった。実施例1に記載のようにして酸化物相への転換を実施した。

10

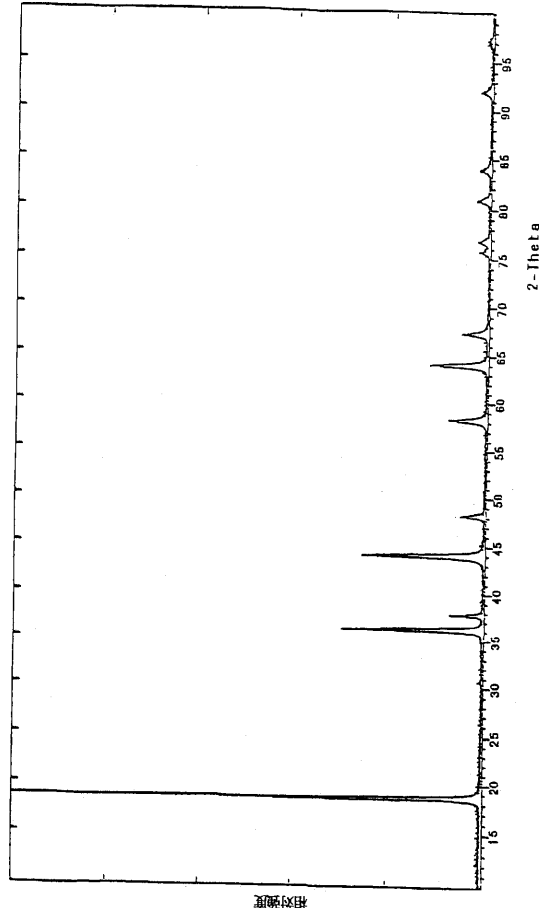
実施例3

式 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ の混合酸化物の製造

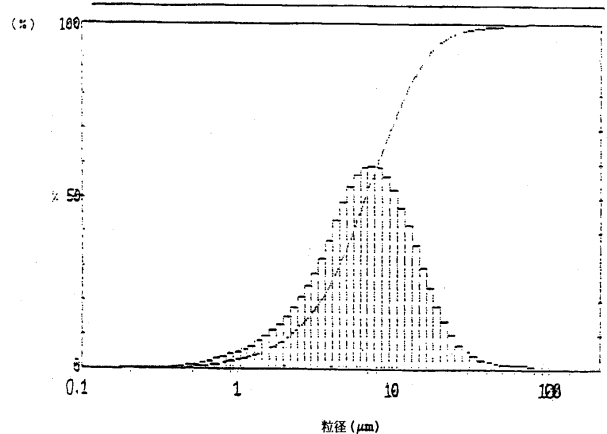
実施例1にしたがって得られた親懸濁液 250ml を、 0°C で、実施例1に記載のようにして、嫌気化した水 10ml の水溶液であるニッケルジニトレート6水和物 5.86g (0.02mol)の水溶液と滴下的に添加混合した。薄いオリーブグリーン色の懸濁液を 45°C に加熱して、それを噴霧乾燥させ、噴霧中に攪拌した(ポンプ容量: $1\text{ml}/\text{分}$ 、ノズル: 0.7mm 、キャリアガス流量: $300\text{l}/\text{h}$ 、入口温度: 157°C 、攪拌: 600rpm)。噴霧乾燥ののち、黄土色でわずかに吸湿性の固体が得られた。実施例1に記載のようにして、酸化物相への転換を実施した。

20

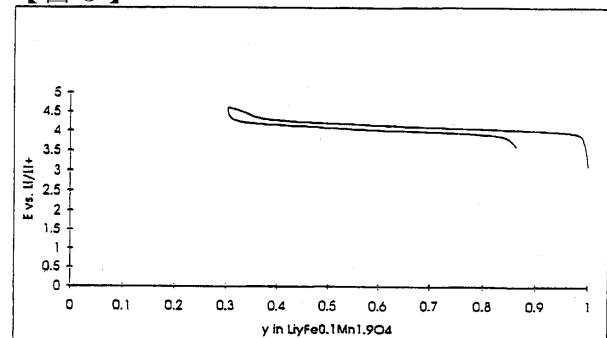
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/02 109
H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/58

(72)発明者 ヘンマー ラインハルト ペー.
 ドイツ連邦共和国 イレルティッセン フライデルヴェック 2アー アオ
 (72)発明者 オーステン ルーディゲアー
 ドイツ連邦共和国 ウルム ブーヘンラントヴェック 102
 (72)発明者 ヴォールファールト－メーレンス マルグレット
 ドイツ連邦共和国 エルバッヒ ベルクシュトラッセ 25
 (72)発明者 アーノルド ギーゼラ
 ドイツ連邦共和国 ウルム ゾフリンゲルシュトラッセ 145

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特表平06-506657 (JP, A)
 特開平06-243897 (JP, A)
 特開昭63-210028 (JP, A)
 特開平06-223830 (JP, A)
 Journal of Colloid and Interface Science, 1994年 3月 1日, Vol.163, No.1, p130-136
 J. Electrochem, Soc, 1991年, Vol.138, No.10, p2859-2864

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C01G 45/00
 H01M 4/04
 H01M 4/58