【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成18年11月30日(2006.11.30)

【公開番号】特開2001-185148(P2001-185148A)
【公開日】平成13年7月6日(2001.7.6)
【出願番号】特願平11-369572
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　4/58　(2006.01)
Ｃ０１Ｇ　53/00　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　4/02　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　10/40　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　4/58
Ｃ０１Ｇ　53/00　Ａ
Ｈ０１Ｍ　4/02　Ｃ
Ｈ０１Ｍ　10/40　Ｚ

【手続補正書】
【提出日】平成18年10月17日(2006.10.17)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
組成式が$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$からなり、４．５Ｖ以上の高電位レベルにおける電位平坦性（電位幅／放電初期電位－放電末期電位）が０．１Ｖ以下を示すと共に、放電容量が少なくとも１２５ｍＡｈ／ｇ以上の特性を有することを特徴とする５Ｖ級リチウム二次電池用正極材。
【請求項２】
Ｌｉの硝酸塩と、ＭｎおよびＮｉの硝酸塩との混合水溶液中に、金属イオンを含まない非イオン水溶性高分子をカチオン担持体として添加し、その後、前記混合水溶液の水分を加熱除去することによって、放電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ以上の、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$スピネル型複合酸化物を合成することを特徴とする５Ｖ級リチウム二次電池用正極材の製造方法。
【請求項３】
請求項２に記載の方法において、水分を加熱除去して得た複合酸化物粉末を、さらに高温度で加熱処理することを特徴とする５Ｖ級リチウム二次電池用正極材の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】発明の詳細な説明
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、二次電池用リチウム正極材およびその製造方法に関し、特に、５Ｖ級の電位を示し、放電容量の大きいスピネル型リチウムマンガン複合酸化物からなる二次電池正極

材およびその製造方法についての提案である。

【０００２】

【従来の技術】

近年、携帯電話の急速な普及と共に４Ｖ級のリチウムイオン二次電池の生産量が急増している。リチウムイオン二次電池は、４Ｖの起電力が発生し、ニッケル水素電池等の二次電池に比べ、起電力が約３倍高く、携帯電話等の軽量化に寄与するというのが急速普及の主な理由である。リチウムイオン二次電池の正極材として、資源、安全性等に配慮したスピネル型リチウムマンガン酸化物も開発されている。

【０００３】

最近、このリチウム二次電池の起電力をさらに高めるための研究が盛んになり、５Ｖ級の起電力を有するリチウム二次電池用正極材が検討されている。この二次電池は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物にニッケルやクロム等の遷移金属元素を複合させたものであって、４.５Ｖ以上の起電力が得られることが知られている。ところが、遷移金属元素を含む複合酸化物は、たしかに４.５Ｖ以上もの起電力を発生させるものの、放電容量が能力の１／３程度しか発現しないという問題点があった。

【０００４】

例えば、遷移金属を含むスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とするリチウムマンガン二次電池は、理論的には１３０ｍＡｈ／ｇ以上の放電容量を示すはずである。しかしながら、現実にはその１／３程度の放電容量しか得られていないのが実情である。この理由は、おそらく、粉末焼結に起因する結晶欠陥または異相の生成によるものではないかと推測される。

【０００５】

これに対し、従来、４.５Ｖ以上の起電力を示すリチウム二次電池の正極活物質として、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物にクロムを必須添加成分とし、さらにニッケルまたはコバルトを添加してなる高容量スピネル型リチウムマンガン複合酸化物正極活物質が提案されている（特開平１１－７３９６２号公報）。この複合酸化物は、基本的に、$LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$または$LiMn_{1.2}Cr_{0.8}O_4$の組成を有し、ニッケルまたはクロムを含有することで４.５Ｖ以上（５Ｖ級）の起電力を有すると同時に、電位の低下が少ないことが特徴である。しかし、放電容量を低下させないためには、その組成を$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$または$LiMn_{1.0}Cr_{1.0}O_4$とすることが必要であると考えられる。すなわち、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物であれば、マンガン分１．５に対してニッケルを約０.５程度、リチウムマンガンクロム複合酸化物であれば、マンガン分１に対してクロムを約１程度の割合で複合させた酸化物を製造すればよいことになる。しかし、従来の一般的な粉末混合焼結法（固相法）のような方法や、上記特開平１１－７３９６２号公報に開示のような方法では、単一相が得られにくく、たとえ十分に反応を起こさせて単一相を得た場合でも結晶欠陥のない複合酸化物を得ることは困難であった。いわゆる結晶性の低いものしか得られないために電位平坦性が悪く、かつサイクル特性の悪いものしか得られなかった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第１の目的は、優れた電位平坦性を有し、かつ、高電位部分での放電特性ならびにサイクル特性に優れた５Ｖ級スピネリチウムマンガン複合酸化物を提供することにある。本発明の第２の目的は、単一相で結晶欠陥のない$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$構造を有する遷移金属としてＮｉを含むスピネル型複合酸化物を、高い均一反応性を確保して製造する方法を提案することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、従来技術が抱えている問題点が、主として粉末混合焼結法（固相法）によって製造していることに由来するものであるという知見に基づき、該複合酸化物を液相合成法（自己反応法）によって合成すること

に想到した。その結果として下記要旨構成にかかるスピネル型複合酸化物を開発とに成功した。

【０００８】

即ち、本発明は、組成式が$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$からなり、４．５Ｖ以上の高電位レベルにおける電位平坦性（電位幅／放電初期電位－放電末期電位）が０．１Ｖ以下を示すと共に、放電容量が少なくとも１２５ｍＡｈ／ｇ以上の特性を有することを特徴とする５Ｖ級リチウム二次電池用正極材である。

【０００９】

上記正極材は、次のような製造方法の適用によって製造することができる。すなわち、Ｌｉの硝酸塩と、ＭｎおよびＮｉの硝酸塩と混合水溶液中に、金属イオンを含まない非イオン水溶性高分子をカチオン担持体として添加し、その後、前記混合水溶液の水分を加熱除去することによって、放電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ以上の、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$スピネル型複合酸化物を合成することを特徴とする５Ｖ級リチウム二次電池用正極材の製造方法である。

【００１０】

なお、上記製造方法においては、Ｌｉ、Ｍｎ及びＮｉの硝酸塩混合水溶液に非イオン水溶性高分子をカチオン担持体として添加混合した後、水分を加熱除去して複合酸化物粉末を得た後、さらに４００℃以上の高温で再加熱処理することによって合成することが好ましい。

【００１１】

本発明において、上記の非イオン水溶性高分子としては、ニトロ化しやすい有機物でＯＨ基を有する高分子化合物を用いることが望ましい。そして、上記混合水溶液は１００～２００℃温度にて加熱して水分を除去することが望ましく、さらに、複合酸化物粉末の高温での加熱処理は、４００℃以上、複合酸化物の分解温度未満の温度範囲で行われることが望ましい。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる二次電池正極材は単一相で、結晶欠陥のない$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$の組成式を有するスピネル型複合酸化物であり、この種のスピネル型複合酸化物は、５Ｖ級の電位を有し、とくに４.５Ｖ以上の高電位での放電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ以上で、電位平坦性が０.１Ｖ以下と、極めて電位低下の小さい複合酸化物である点に特徴がある。

【００１３】

本発明にかかるスピネル型複合酸化物において、組成を$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$のものに限定した理由は、５Ｖ級の電位を示し理論的に最大の放電容量を得ることができるからである。

【００１４】

そして、上記組成式の酸化物は、結晶性の高い単一相にて構成されることが好ましい。このような単一相で構成された複合酸化物は、放電容量が高くかつ電位平坦性が優れているからである。

【００１５】

本発明にかかる上記スピネル型複合酸化物において、上述した電位平坦性とは、［電位幅／初期放電電位－放電末期電位］をいい、この数値が小さければ小さいほどプラトー域での放電初期（図４中の（ａ）と放電末期（図４中の（ｂ））における電位の低下が小さいことになり、このような電位平坦性が小さい電池用正極材を用いて電池を構成した場合には、充放電の繰り返しによる電圧低下が少なくなる。ここで、電位平坦性を０．１Ｖ以下に限定した理由は、電池のエネルギー密度が高くなり、かつ電圧変動の小さい電池が得られるからである。

【００１６】

次に、本発明にかかるスピネル型複合酸化物は、４.５Ｖ以上の電位を発現する高電位

部分での放電容量が１２５ｍＡｈ／ｇ以上を示すものでなければならない。この理由は、このような高放電容量をもつスピネル型複合酸化物をリチウム二次電池用正極材とした場合、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物がもつ、ほぼ最大限の能力（高放電容量、高電位）を発現できると共に、高電位で、放電による電圧低下が小さいという作用を発揮するのに効果的だからである。なお、かかるスピネル型複合酸化物中のニッケルは、いずれも正確に０.５である必要はなく、若干の組成幅があってもよいことはもちろんである。また、この複合酸化物は、５Ｖ級の正極材としてはもちろんのこと、４Ｖ級のリチウム二次電池用正極材等に混合して用いることができる。

【００１７】

このような、本発明のスピネル複合酸化物は、先に本出願人が提案した（特願平１１－２７９３４７号）液相合成法（自己反応法）により作製することができる。この先行提案にかかる複合酸化物の製造方法の特徴は、硝酸塩を形成可能なリチウム、マンガン、ニッケルまたは遷移金属元素の硝酸塩の混合水溶液に、非イオン水溶性高分子をカチオン担持体として添加混合し、その後、水分を比較的低い温度で加熱して除去することによって、自然に反応を起こさせて短時間に複合酸化物を合成することにある。

【００１８】

かかる製造方法において、脱水のための加熱温度は８０℃以上とする。この理由は、温度が８０℃未満ではニトロ化合物の分解，燃焼が起こらず、複合酸化物を合成することができないからである。一方、上限の温度は、水分が蒸発しかつニトロ化合物が分解する温度であればよいので、使用する水溶性高分子に応じて、２５０℃以下の範囲内とすることが望ましい。より好ましくは、１００～２００度の温度領域がよい。

【００１９】

上記温度領域内で加熱することによって、混合水溶液中の２種以上のカチオンは、水分の蒸発に伴い、カチオン担持体に均一混合された状態で固定される。一方、硝酸イオンは、この加熱によってカチオン担持体と反応してニトロ化合物を生成する。その結果、上記加熱を続けると、上記ニトロ化合物が分解燃焼し、その熱エネルギーによってカチオン同士が反応し、ニッケルが容易に０．５またはそれ以上のリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物が合成されることになる。

【００２０】

このようにして得られた複合酸化物粉末は、微細でかつ比表面積の大きな粉末である。しかしながら、合成直後の酸化物粉末は、不純物としてＣおよびＮを含んでおり、これらの不純物を除去することが望ましい場合がある。

【００２１】

そこで、このような不純物を除去したリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物の単一相結晶（かつ格子欠陥のない結晶）からなる複合酸化物を製造する方法として、本発明においては、上述した複合酸化物の合成反応に加えてさらに、合成した複合酸化物を再熱処理（焼成）することが好ましい。この再熱処理は、上述したように、４００℃以上、複合酸化物の分解温度未満で行うことが望ましい。このように、再熱処理の温度に制限を設けたのは、比較的低い温度（１００℃～２００℃）の加熱だけでは、結晶配列にゆがみが残留する場合があるので、このような結晶のゆがみや欠陥を規整して、ほぼ完全に結晶化した複合化酸化物とする処理が必要だからである。

【００２２】

なお、上記製造方法において、硝酸塩を用いる理由は、硝酸イオンは、カチオン担持体である非イオン性高分子と反応して、ニトロ化合物を生成するため、また、低温で分解するために他のアニオン（硫酸イオン、塩素イオン等）と比較して生成物が残存した場合でも除去が容易になるためである。また、本発明方法において、カチオン担持体を用いる理由は、カチオン担持体を添加しないと、加熱による混合・水溶液中の水分蒸発に伴って、溶解度の差により各元素の硝酸塩が分離析出してしまうからである。

【００２３】

このカチオン担持体は、カチオンを担持，固定する機能を有する物質であり、金属イオ

ンを含まない非イオン水溶性高分子であればよい。例えば、小麦デンプンなどのデンプン質、マンナン（こんにゃく等）、アガー（寒天）などの海藻類、トロロアオイやアラビアゴムなどの植物粘質物、デキストランなどの微生物による粘質物、にかわやゼラチンなどのタンパク質に代表される天然高分子、ビスコースやメチルセルロース（ＭＣ）などのセルロース系、可溶性デンプンやジアルデヒドデンプンなどのデンプン系に代表される半合成品、およびポリビニルアルコール（ＰＶＡ）などに代表される合成品がある。なかでも、ニトロ化しやすい有機物でＯＨ基を有する、例えば、ＰＶＡやＭＣ、アガーなどから選ばれる１種以上を用いることが好ましい。

【００２４】

なお、金属イオンを含まない非イオン水溶性高分子を用いる理由は、カリウムやナトリウムなどの金属イオンが残留すると、所望の複合酸化物の結晶構造中に取り込まれるか、あるいは新たな化合物が生成してしまうからである。

【００２５】

Ｌｉの硝酸塩としては、$LiNO_3$が用いられ、Ｍｎの硝酸塩としては、$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、Ｎｉの硝酸塩としては２価の$Ni(NO_3)_2$が用いられる。

【００２６】

本発明方法において、複合酸化物は、以下のような反応過程を経て合成されるものと考えられる。

１　まず、リチウム、マンガンおよびニッケルの混合硝酸塩水溶液のカチオンが、加熱による水分の蒸発に伴い、徐々にカチオン担持体に担持・固定され、反応し易い均一な状態となる。

２　一方で、混合水溶破中の硝酸イオンは、カチオン担持体と加熱により反応してニトロ化合物を生成する。

３　そして、上記のカチオンを担持したニトロ化合物は、さらなる加熱により熱分解，燃焼して発熱する。この時の熱エネルギーによって、カチオンどうしが反応して、スピネル型複合酸化物、またはスピネル型複合酸化物の前駆体となる。

【００２７】

【実施例】

（実施例１）この実施例による複合酸化物は、５Ｖ級のリチウム電池の正極材料として利用される$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$である。この酸化物の調整は、まず、$LiNO_3$：０．１モルと$Ni(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$：０．０５モルと$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$：０．１５モルを純水１０ｍｌに溶解し、混合水溶液とした。この混合水溶液にカチオン担持体としてＰＶＡの２０％溶液を３３ｇ添加し、その後、１５０℃の乾燥器に移し、２時間加熱乾燥したところ、黒色粉末が得られた。この粉末をＸ線回折による同定を行ったところ、$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$単一相であることが確認できた。さらに、上記加熱乾燥後に、温度７００℃で５時間の焼成を行い、その焼成粉末をＸ繰回折によって同定した結果、さらに結晶性の高い$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$が得られたことを確認した（図１参照）。

【００２８】

（比較例1）比較のために、従来の粉末焼結法（固相法）によって実施例１と同一目標組成になるようにLi_2CO_3粉末：０．０５モル，粒径２ｍｍと、MnO_2粉末：０．１５モル，粒径２０μｍと、ＮｉＯ粉末：０．０５モル，粒径２μｍの混合粉末を撹拌器で1時間撹拌混合し、その後、焼成炉で、７５０℃で１０時間焼成してリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物を得た。得られた粉末をＸ繰回折によって同定したところ、リチウム・マンガン・ニッケルのスピネル構造ではあったが、目標とした$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$の単一相が得られておらず、組成が異相としてＮｉＯが存在する結晶性の低いスピネル型複合酸化物であったことがわかった。

【００２９】

（実施例２）　実施例１で得られた黒色粉末と比較例１で得られた粉末とを正極材とする二次電池を作製した。この二次電池は、実施例１と比較例１の正極材を正極として、金

属リチウムを負極としてポリエチレン製のセパレータを介して対向させ、三極式のガラスセルに装入し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの非水電解液を注入して２つのリチウム・マンガン・ニッケル二次電池をそれぞれ作製したものである。作製した電池の評価を行うために、放電容量維持率試験及び充放電サイクル試験を行った。本発明のスピネル型複合酸化物（実施例１）を正極とした二次電池の試験結果を図３、４に、比較例の複合酸化物（比較例１）の結果を図５，６に示す。図３から、本発明の放電容量は、初期充放電容量が１３０ｍＡｈ/ｇであるのに対し、同５の初期充放電容量は８５ｍＡｈ/ｇ程度であり、スピネル単一相の欠陥、結晶欠陥の存在が放電容量に影響を与えていることがわかる。また、図４から本発明のスピネル複合酸化物を用いた二次電池は、１２５ｍＡｈ/ｇ以上の放電容量が４．５Ｖを示し、かつ、［電位／初期放電電位（a）と末期放電電位（b）の差］すなわち電位の平坦性が０．１Ｖ以下であり、充分な電池実用性を示したのに対し、図６では、４．３Ｖ以上の高電位部分での充放電容量が５０ｍＡｈ/ｇと低く、電位平坦性も０．３Ｖと大きいことが確認された。

【００３０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明にかかるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、単一相で結晶欠陥のない接合酸化物であり、二次電池用正極材として、放電容量が高く、かつ、電位平坦性とサイクル特性とに優れ、しかも高電位領域での繰り返し充放電による電圧低下が少なく、高放電容量を維持できるという効果を有する。また、本発明によれば、結晶欠陥の少ない、単一相のスピネル型複合酸化物を簡便に製造することができる。