

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158443
(P2004-158443A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	4 G 0 4 8
CO 1 G 53/00	CO 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-354131 (P2003-354131)</p> <p>(22) 出願日 平成15年10月14日 (2003.10.14)</p> <p>(31) 優先権主張番号 2002-068731</p> <p>(32) 優先日 平成14年11月7日 (2002.11.7)</p> <p>(33) 優先権主張国 韓国 (KR)</p>	<p>(71) 出願人 596180076 韓国電子通信研究院 Electronics and Telecommunications Research Institute 大韓民国大田廣域市儒城區柯亭洞161 161 Kajong-dong, Yulsong-gu, Taejeon Korea</p> <p>(74) 代理人 100077481 弁理士 谷 義一</p> <p>(74) 代理人 100088915 弁理士 阿部 和夫</p>
--	--

最終頁に続く

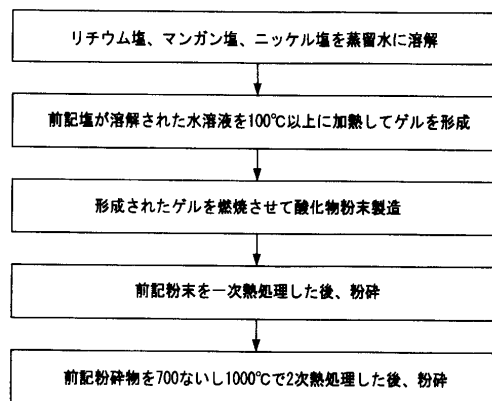
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用リチウム-マンガン-ニッケル複合酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定かつ優れた放電容量を有すると知られた $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成比のリチウム-マンガン-ニッケル系化合物をより簡単に低コストで製造できる方法を提供する。

【解決手段】 リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩を蒸留水に溶解して水溶液を製造するステップと、得られた水溶液を加熱してゲルを形成するステップと、形成されたゲルを燃焼させて酸化物粉末を製造するステップと、酸化物粉末を1次熱処理した後、粉碎するステップと、粉碎物を2次熱処理した後、粉碎するステップとを含む $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成のリチウム二次電池用リチウム-マンガン-ニッケル複合酸化物の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩を蒸留水に溶解して水溶液を製造するステップと、

得られた水溶液を加熱してゲルを形成するステップと、

形成されたゲルを燃焼させて酸化物粉末を製造するステップと、

前記粉末を 1 次熱処理した後、粉砕して粉砕物を得るステップと、

前記粉砕物を 2 次熱処理した後、粉砕するステップと

を含む $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]_2\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成のリチウム二次電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩は、水溶性塩であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 3】

前記リチウム塩には $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、前記マンガン塩には $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、前記ニッケル塩には $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】

前記ゲルの燃焼は、400 ないし 500 で行なうことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

20

【請求項 5】

前記 1 次熱処理は、400 ないし 500 で行なうことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】

前記 2 次熱処理は、700 ないし 1000 で行なうことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に溶解して水溶液を製造するステップと、

得られた水溶液を 100 以上に加熱してゲルを形成するステップと、

形成されたゲルを燃焼させて酸化物粉末を製造するステップと、

前記粉末を 1 次熱処理した後、粉砕して粉砕物を得るステップと、

前記粉砕物を 700 ないし 1000 で 2 次熱処理した後、粉砕するステップと

を含むことを特徴とする $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]_2\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成のリチウム二次電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の方法により製造された $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]_2\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]_2\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.6$) 組成のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、商用化されているリチウム二次電池用正極物質にはリチウム - コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) が代表的である。リチウム - コバルト複合酸化物は、放電電圧が高く、かつ 1

50

40-160mAh/gの容量および安定的な充放電特性を有しているもので、現在ほとんどのリチウム二次電池に用いられている。しかし、リチウム - コバルト複合酸化物は、環境汚染の問題があるとされ、また高価であるので、これを置き換える新しい正極物質に対する研究が進められてきている。

【0003】

また、従来に多くの研究がなされた正極物質には、リチウム - ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)とリチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)などがある。リチウム - ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)は、低コストの原料であり、かつ使用可能な容量が大きく、合成法により160ないし180mAh/gほどの容量を示す。しかしながら、連続的な充放電の際、電池内で電解質と反応して安定性を損なうという問題があるとされている。また、リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)は、放電容量が他の正極物質に比べて小さく電気伝導度が低いので、実際の電池に用いられる頻度が少ない。近年、このような従来リチウム電池の正極物質の代案としてリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物が注目されている。

10

【0004】

特許文献1は、従来リチウム - ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)を基本としてNiの位置に一部Mnを置き換えることにより、低コストで電気化学的特性に優れたリチウム電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物粉末の製造方法を公開している。前記発明においてMnイオンは、Ni³⁺の位置を置換し、ほとんどMn³⁺となる。その結果、リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物(Li(Mn_xNi_{1-x})O₂)(0.05<X<0.5)が形成され、その放電容量は、ほとんど160ないし170mAh/g以下である。この放電容量は従来リチウム - ニッケル複合酸化物(LiNiO₂)より大きくないため、このリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物は非効率的である。

20

【0005】

しかし、最近の研究では、Mnイオンが4⁺で存在するLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂を基本としてMnを4価に保持しながら、[Li_{1/3}Mn_{2/3}]が占める位置をNi²⁺、Li⁺およびMn⁴⁺などに置き換えて、200mAh/g以上の高い放電容量を有する新しいリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の合成方法が報告されている(非特許文献1参照)。この場合のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物は、1価のLiイオン、2価のNiイオン、4価のMnイオンの価数を考慮して、Li[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)]O₂(0.05<X<0.6)の組成比で表示できる。非特許文献1における前記酸化物を形成する方法は、マンガン塩とニッケル塩を水に溶解した後、水酸化リチウム(LiOH)を添加してメタルヒドロキサイド(M(OH)₂)沈殿物を得て、これを再び水酸化リチウムと混合して熱処理する方法である。

30

【0006】

この方法は、メタルヒドロキサイドを形成して陽イオン間の混合を促進することにより、マンガンおよびニッケルのような金属イオンが[Li_{1/3}Mn_{2/3}]イオンの位置に均一に位置させようとするものである。なぜなら、それら金属イオンが[Li_{1/3}Mn_{2/3}]イオンの位置に均一に混合されて位置することが困難であるからである。前記方法によると、安定的な電池特性を有した多層構造のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物が得られる。しかしながら、メタルヒドロキサイド粉末を形成させる過程が非常に煩雑である。なぜなら、沈殿物の形成過程と濾過過程、洗浄過程および乾燥過程を行った後に、メタルヒドロキサイド粉末が形成されるからである。さらに、製造コストが高価なものとなる。したがって、非特許文献1の方法は、大量生産が困難であるという短所を有する。

40

【0007】

【特許文献1】大韓民国特許公開公報第2002-64322号明細書

【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society, 149(6) A778-A791, 2002

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述した従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、安定かつ優れた放電容量を有すると知られているLi[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_{(2/3-x}

50

$_{1/3}]O_2$ ($0.05 < X < 0.6$) 組成比のリチウム - マンガン - ニッケル系化合物をより簡単で低コストの方法で製造できる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の発明者らは、前記のような課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池の正極物質として優れた電気化学的特性を有する安定的なリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を従来のメタルハイドロキサイド形成法に比べて簡単、かつ低コストの方法で製造できる方法に関する本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明は、リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩を蒸留水に溶解させ、その水溶液を加熱してゲル(gel)化し、前記ゲルを加熱して粉碎する過程を繰り返すことにより、層状構造の非常に微細なリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の粉末を製造する方法を提供する。 10

【0011】

すなわち、リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩を蒸留水に溶解して水溶液を製造し、得られた水溶液を加熱してゲルを形成した後、形成されたゲルを燃焼させ、燃焼したゲルを粉碎して酸化物粉末を製造し、前記粉末を1次熱処理した後に粉碎し、前記粉碎物を2次熱処理した後に再度粉碎することを含む $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ ($0.05 < X < 0.6$) 組成のリチウム二次電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を製造する方法を提供する。ここで用いられるリチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩は水溶性塩であることが好ましい。また、前記2次熱処理温度は、700ないし1000のものが好ましい。 20

【発明の効果】

【0012】

本発明に係るリチウム二次電池用リチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法により、簡単、かつ低コストの燃焼過程により金属カチオンが均一に所望のイオン位置に混合され位置させることにより、安定的な $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ ($0.05 < X < 0.6$) の組成比のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を製造できる。また、加熱によるゲル内の気体の発生を引き起こして非常に微細な酸化物粉末を形成させることにより、優れた電気化学的な特性を有するリチウム二次電池用正極物質を製造できる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、添付する図面を参照して本発明の構成を詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明に係るリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造方法を示すフローチャートである。まず、所望の組成物に適切な組成比のリチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩を蒸留水に溶解させる。前記リチウム塩、マンガン塩およびニッケル塩は、水溶性塩を用いることが好ましく、特に、リチウム塩として $CH_3CO_2Li \cdot 2H_2O$ を、マンガン塩として $(CH_3CO_2)_2Mn \cdot 4H_2O$ を、ニッケル塩として $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用いることが好ましい。但し、その他の水溶性塩を用いても良い。組成比は、非特許文献1に提示されるように、 $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ ($0.05 < X < 0.6$) とする。Xが0.05以下であるか、0.6以上である場合には、放電容量が相対的に小さくなるため、リチウム二次電池の正極物質として活用することが困難となる。試薬を溶解させる蒸留水は、試薬を十分に溶解させることのできる量であれば良く、以後の過程で水分が蒸発されるため、その量に特別な制限はない。 40

【0015】

次いで、前記リチウム塩、マンガン塩、ニッケル塩が溶解された水溶液を加熱して水分を除去する。加熱温度は100以上、好ましくは100~300である。300を超過した温度での加熱は、エネルギーの浪費をもたらすので好ましくない。水分が除去されると、粘性が非常に大きい緑色のゲルが形成される。 50

【0016】

次に、前記ゲルを加熱して燃焼させる。ゲルを加熱すると、余分の水分が除去され、ゲル内に含まれているアセテート基 (CH_3COO^-) とナイトレート基 (NO_3^-) との反応により燃焼が開始され、ゲルが燃焼される。燃焼時の温度は、ゲルの発火が発生し得る温度であれば良く、本発明では400ないし500ほどの温度に加熱して燃焼させる。この過程で発生した気体によりゲル塊は大きく膨らんでいく。大きく膨らんだゲル塊を粉砕して微細な酸化物粉末を形成する。ここで、燃焼過程において十分に反応していないアセテート基 (CH_3COO^-) とナイトレート基 (NO_3^-) との反応を行うため、前記粉末を400ないし500で1次熱処理した後、粉砕する。

【0017】

最後に、前記粉砕物を700ないし1000で2次熱処理した後、粉砕して、所望の層状構造の非常に微細なリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物を形成する。2次熱処理温度が700未満である場合には、酸化物が十分に形成されない。1000以上の温度で生成された酸化物は低い放電容量を有するので好ましくない。

【0018】

2次熱処理の時間は、1時間ないし24時間とすることが好ましい。この場合の熱処理時間があまり短い場合には十分に反応が起きず、熱処理時間があまり長いと副反応が起きるため、二次電池の正極物質として使用する時に放電容量が減少する。2次熱処理の時間は、反応温度を考慮して適切に調整する。

【実施例】

【0019】

以下、本発明を実施例に基づいて、より詳細に説明する。

【0020】

(実施例1)

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とを、あらかじめ定められた組成比において蒸留水に溶解させた。

反応剤による代表的な質量比は表1の通りである。

【0021】

【表1】

組成	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	14.54g	12.25g	10.20g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.33}]\text{O}_2$	8.72g	12.25g	10.20g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$	8.72g	17.16g	14.28g
$\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.17}]\text{O}_2$	4.26g	13.48g	11.22g

【0022】

前記表1に示した質量の反応剤を50ないし150mlの蒸留水に溶解させた。

【0023】

前記水溶液を300の温度に引続き加熱して、水分を蒸発させて、粘性が非常に大きい緑色のゲルを得た。このようなゲルを400の温度で燃焼させて余分の水分を除去し、膨らんできたゲル塊を粉砕した。前記方式で微細なサイズを有する酸化物粉末を形成した後、これを500の温度で3時間の間、1次熱処理した後、粉砕した。

【0024】

最後に、900の温度で3時間の間、2次熱処理した後、粉砕する過程を通して所望の層状構造を有する非常に微細な酸化物を得た。

【0025】

図2は、前記実施例1により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物のX線回折分析(XRD)パターンを示す。図2に示す物質の組成は $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.33}]\text{O}_2$ で

10

20

30

40

50

あって、従来のメタルヒドロキサイド(M(OH)₂)法を用いて製造したリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物と同じX線回折分析パターンを示すことが確認できた。

【0026】

図3は、前記実施例1により製造されたLi[Li_{0.22}Mn_{0.61}Ni_{0.17}]O₂の組成を有するリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の走査電子顕微鏡の写真である。丸い粉末のサイズは約0.1ないし0.3μmであって、非常に微細であることが観察できる。

【0027】

本発明により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の効率を検証するため、初期充放電特性を測定した。特性測定のために、本発明により製造された酸化物粉末80重量%に導電剤12重量%、バインダー8重量%を混合して、正極板を製造した。電解質には、エチレンカーボネート(EC):ジメチルカーボネート(DMC)=1:1に混合された溶媒に1Mのヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)塩が溶解されたものを用い、負極にはリチウムフ

10

【0028】

図4は、前記実施例1により製造された多様な組成のリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の初期充放電特性を測定したグラフである。充放電電流密度を2mA/g加えて4.8Vまで充電しその後2.0Vまで放電する場合、前記のような組成比で製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の初期放電容量は200ないし270mAh/gの間に分布し、これは異種のリチウム二次電池用正極物質に比べて非常に大きいことが観察できた。

20

【0029】

(実施例2)

100mlの蒸留水に、10.20gのCH₃CO₂Li・2H₂Oと、12.25gの(CH₃CO₂)₂Mn・4H₂Oと、8.72gのNi(NO₃)₂・6H₂Oとを溶解させた。

【0030】

前記水溶液を300の温度に引続き加熱して、水分を蒸発させて、粘性が非常に大きい緑色のゲルを得た。得られたゲルを450温度で燃焼させて、余分の水分を除去し、膨らんできたゲル塊を粉砕して微細な酸化物粉末を形成した。

【0031】

上述したように、形成された酸化物の粉末を、500の温度で3時間の間、1次熱処理し粉砕した。そして、粉砕された粉末を三等分して、各々700、900および1000で3時間の間、2次熱処理して粉砕した。2次熱処理の温度を異なるようにして製造したリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物等の効率を各々測定した。

30

【0032】

図5は、実施例2により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物等の初期充放電特性を測定したグラフである。特性測定のため、実施例1で用いた方法と同様に用いた。充放電電流密度を20mA/gとし、4.8Vまで充電し、その後2.0Vまで放電する場合、上記のように2次熱処理温度を異なるようにして製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物は、全て210ないし230mAh/g範囲内の良好な初期放電容量を表すことが観察できた。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明にかかるリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の製造工程フローチャートである。

【図2】本発明の実施例1により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物のX線回折分析(XRD)パターンである。

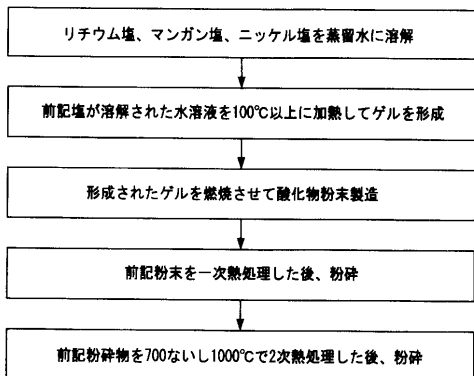
【図3】本発明の実施例1により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy)写真である。

【図4】本発明の実施例1により製造されたリチウム - マンガン - ニッケル複合酸化物の初期充電と放電特性を示すグラフである。

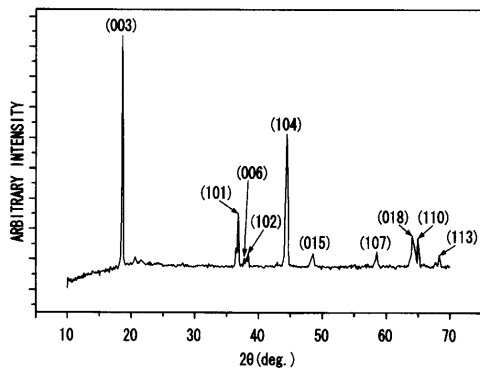
50

【図5】本発明の実施例2により製造されたリチウム-マンガン-ニッケル複合酸化物の初期充電と放電特性を示すグラフである。

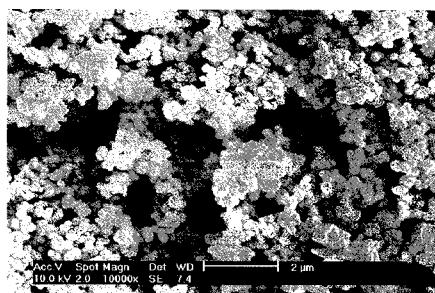
【図1】



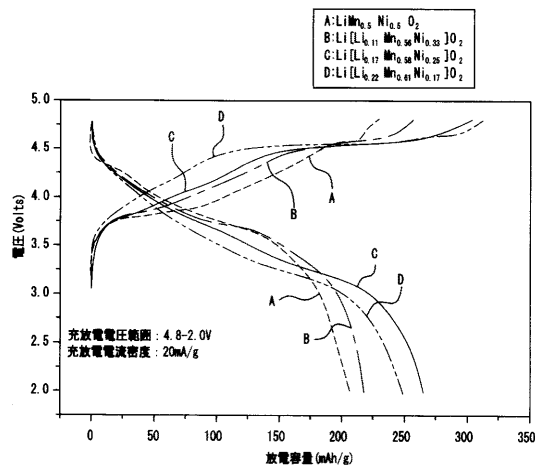
【図2】



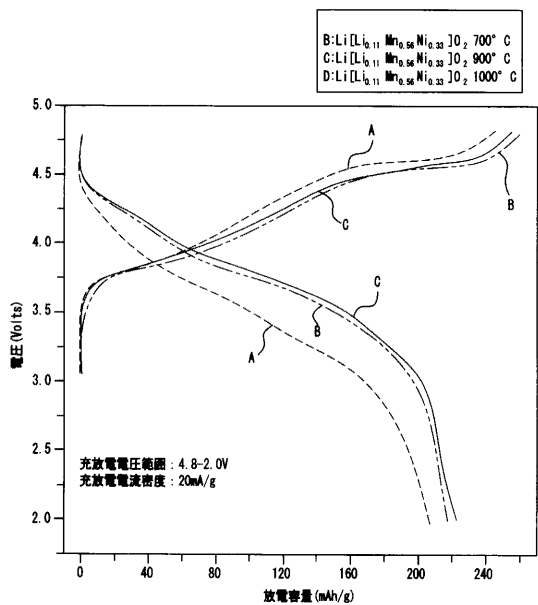
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 パク ヨンジュン
大韓民国 テジョン ユソング シンソンドン 126 - 4 ナンバー202
- (72)発明者 ホン ヨンシク
大韓民国 テジョン ユソング シンソンドン 153 ラッキハナアパート 108 - 503
- (72)発明者 オ ヒャンラン
大韓民国 テジョン ユソング シンソンドン 148 - 7 ナンバー403
- (72)発明者 リュ グァンソン
大韓民国 テジョン ユソング ジョンミンドン エキスポアパート 503 - 1103
- (72)発明者 キム グァンマン
大韓民国 テジョン ユソング シンソンドン 138 - 12 ナンバー401
- (72)発明者 イ ヨンギ
大韓民国 テジョン ソグ ガングドン クボンマウルアパート 509 - 1301
- (72)発明者 ジャン スンホ
大韓民国 テジョン ソグ ウォルピョンドン ジュゴンアパート 208 - 1204
- Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AE08
5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ01 CJ02
HJ02 HJ14
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 CA07 CA08 CA09 CB12 GA02 GA05
GA15 HA02 HA14