

(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2014-2849

(P2014-2849A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	4 G O 4 8
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 5 0
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-135614 (P2012-135614)
 (22) 出願日 平成24年6月15日 (2012.6.15)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100103894
 弁理士 冢入 健
 (72) 発明者 寺島 純平
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06
 AE05 AE07
 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL12 AM03
 AM05 AM07 BJ03 BJ12 CJ02
 CJ03 HJ01 HJ02 HJ13 HJ14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガ含有酸化物とその製造方法、リチウムイオン二次電池の正極活物質、およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することが可能な、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含むリチウムマンガ含有酸化物を提供する。

【解決手段】平均組成式が下記一般式(I)で表され、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、X線回折パターンにおいて、41.62<2<42.66の範囲内にピークトップを有するリチウムマンガ含有酸化物。

$Li_x Mn_{1-x} O_2$ (ただし、 $0 < x / (1 - x) < 1.3$) … (I)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

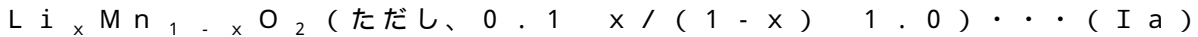
【請求項 1】

平均組成式が下記一般式 (I) で表され、
型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、
X 線回折パターンにおいて、 $41.62 < 2\theta < 42.66$ の範囲内にピークトップを有するリチウムマンガン含有酸化物。



【請求項 2】

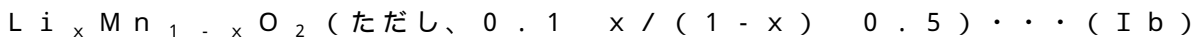
下記一般式 (Ia) で表される請求項 1 に記載のリチウムマンガン含有酸化物。



10

【請求項 3】

下記一般式 (Ib) で表される請求項 2 に記載のリチウムマンガン含有酸化物。



【請求項 4】

X 線回折パターンにおいて、 $41.7 < 2\theta < 42.6$ の範囲内にピークトップを有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムマンガン含有酸化物。

【請求項 5】

X 線回折パターンにおいて、 $41.75 < 2\theta < 42.55$ の範囲内にピークトップを有する請求項 4 に記載のリチウムマンガン含有酸化物。

【請求項 6】

20

平均組成式が下記一般式 (I) で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

$\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ の含有量が 10 質量 % 以下であるリチウムマンガン含有酸化物。



【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法であって、
リチウム含有材料と型の結晶構造を有する二酸化マンガンとを、加圧下、300 未満の反応温度で水熱合成反応させるリチウムマンガン含有酸化物の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム含有材料として、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、および硫酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用いる請求項 7 に記載のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法。

30

【請求項 9】

反応温度を 100 以上とする請求項 7 または 8 に記載のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法。

【請求項 10】

反応温度を 140 ~ 220 とする請求項 9 に記載のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムマンガン含有酸化物を含むリチウムイオン二次電池用の正極活物質。

40

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムマンガン含有酸化物を正極活物質とし、リチウム含有材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

4.5 V 以上の充電条件で使用されるものである請求項 12 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、リチウムマンガン含有酸化物とその製造方法、リチウムイオン二次電池の正極活物質、およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な正極及び負極と、液状、ゲル状もしくは固体状の電解質とから概略構成され、高出力及び高エネルギー密度などの利点を有している。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいはこれらの置換系など、式 LiMO_2 （式中、Mは平均価数が4+である少なくとも1種の遷移金属）で表される層状岩塩型構造のリチウム複合酸化物が広く用いられている。

10

【0004】

一方、リチウムイオン一次電池の正極活物質としては、二酸化マンガンが広く用いられている。二酸化マンガンは、資源的に豊富で安価であり、化学的に安定である。そこで、二酸化マンガンを利用したリチウムイオン二次電池の正極活物質に適用することが検討されている。

【0005】

特許文献1の段落0006～0007には、従来技術として、 Li_2MnO_3 と型結晶構造中にリチウムが導入された二酸化マンガンとの混合物が記載されている。これらはいずれも、型の結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム含有材料との混合物を300

20

以上の高温で焼成して製造されたものである。特許文献1には、原料の二酸化マンガンとして、BET比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の型二酸化マンガンを利用したものを採用することが提案されている（請求項1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平06-029019号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

プラグインハイブリッド車（PHV）あるいは電気自動車（EV）等に搭載されるリチウムイオン二次電池では、4.5V以上の高電位使用において、初期および充放電を繰り返した後の充放電特性が良好であることが求められる。

【0008】

正極活物質が Li_2MnO_3 を含む場合、4.5V以上での高電位使用において、 Li_2MnO_3 からの酸素ガスの放出が起こり、初期放電容量および容量維持率等の充放電特性が低下する恐れがある。300以上で高温焼成する従来の製造方法では、高温下で安定な Li_2MnO_3 が生成されやすい。

40

また、300以上で高温焼成する従来の製造方法では、高温下で安定なスピネル型の結晶相が生成される恐れもある。スピネル型の結晶相が生成されると、4.5V以上での高電位使用において、電池容量が低下する傾向がある。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することが可能な、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含むリチウムマンガン含有酸化物とその製造方法を提供することを目的とするものである。

なお、本発明のリチウムマンガン含有酸化物は、4.5V以上の高電位使用に好適なも

50

のであるが、任意の充放電条件で使用可能である。

【0010】

本明細書において、特に明記しない限り、高電位は「4.5V以上」と定義する。また、特に明記しない限り、「初期特性」は初期の充放電特性、「サイクル特性」は充放電を繰り返した後の充放電特性を意味するものとする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1のリチウムマンガン含有酸化物は、
平均組成式が下記一般式(I)で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

X線回折(XRD)パターンにおいて、 $41.62 < 2\theta < 42.66$ の範囲内にピークトップを有するリチウムマンガン含有酸化物である。

$Li_x Mn_{1-x} O_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 1.3$) … (I)

【0012】

本発明の第2のリチウムマンガン含有酸化物は、
平均組成式が下記一般式(I)で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

$Li_2 MnO_3$ の含有量が10質量%以下であるリチウムマンガン含有酸化物である。

$Li_x Mn_{1-x} O_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 1.3$) … (I)

【0013】

本発明において、 Li / Mn モル比である $x / (1-x)$ は、ICP発光分光分析により求めるものとする。

本発明において、 $Li_2 MnO_3$ の含有量は、XRDパターンから求めるものとする。具体的には、XRDパターンにおいて、 $2\theta = 44.7^\circ$ 付近に $Li_2 MnO_3$ に由来するピークがある場合、その積分強度から $Li_2 MnO_3$ 含有量(質量%)を求める。

Li / Mn モル比、XRDパターン、および $Li_2 MnO_3$ 含有量の具体的な測定方法については、[実施例]の項を参照されたい。

【0014】

本発明のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法は、

上記の本発明の第1または第2のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法であって、
リチウム含有材料と型の結晶構造を有する二酸化マンガンとを、加圧下、300未満の反応温度で水熱合成反応させるものである。

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、

上記の本発明の第1または第2のリチウムマンガン含有酸化物を含むものである。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池は、

上記の本発明の第1または第2のリチウムマンガン含有酸化物を正極活物質とし、リチウム含有材料を負極活物質として用いたものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することが可能な、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含むリチウムマンガン含有酸化物とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1で得られた正極活物質のXRDパターンである。

【図2】実施例2で得られた正極活物質のXRDパターンである。

【図3】実施例3で得られた正極活物質のXRDパターンである。

10

20

30

40

50

【図4】比較例1で得られた正極活物質のXRDパターンである。

【図5】比較例2で得られた正極活物質のXRDパターンである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明について詳述する。

【0020】

[リチウムマンガン含有酸化物とその製造方法]

本発明のリチウムマンガン含有酸化物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質用として好適なものである。

【0021】

「背景技術」の項に挙げた特許文献1の正極活物質は、型の結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム含有材料との混合物を300以上の高温で焼成して製造されたものである。300以上で高温焼成する従来の製造方法では、高温下で安定な Li_2MnO_3 が生成されやすく、高温下で安定なスピネル型の結晶相が生成される恐れもある。

【0022】

本発明者は、 Li/Mn モル比を好適化し、かつ、リチウム含有材料と型の結晶構造を有する二酸化マンガンを、加圧下で水熱合成反応させることにより、300未満の反応温度で型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含むリチウムマンガン含有酸化物を合成することに成功した。

【0023】

上記方法によれば、従来よりも低温での合成が可能であるため、 Li_2MnO_3 およびスピネル型の結晶相の生成を抑制することができる。

上記方法によって製造されるリチウムマンガン含有酸化物をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することができる。

【0024】

本発明のリチウムマンガン含有酸化物は、

平均組成式が下記一般式(I)で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

X線回折(XRD)パターンにおいて、 $41.62 < 2\theta < 42.66$ の範囲内にピークトップを有するリチウムマンガン含有酸化物である。

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x / (1 - x) < 1.3$) ... (I)

【0025】

XRDパターンにおける $2\theta = 42.0$ 付近のピークは、型結晶構造(本発明では、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相)に由来するピークである。

【0026】

本発明のリチウムマンガン含有酸化物によれば、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において、初期放電容量等の初期特性および容量維持率等のサイクル特性を向上することができる。

【0027】

上記したように、水熱合成法を採用することによって、300未満の比較的低温での合成が可能となるため、 Li_2MnO_3 およびスピネル型の結晶相の生成を抑制することができる。ただし、Mn量に対してLi量が過大では、過剰なLiが型結晶構造に入りきらずに、 Li_2MnO_3 が生成されやすくなる。したがって、本発明では、 Li/Mn モル比に関して、 $0 < x / (1 - x) < 1.3$ と規定してある。

【0028】

高電位使用における初期特性およびサイクル特性の向上効果がより効果的に得られることから、本発明のリチウムマンガン含有酸化物は、下記一般式(Ia)で表されるものが好ましく、下記一般式(Ib)で表されるものが特に好ましい(後記実施例1~3を参照

10

20

30

40

50

)。

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-x} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 1.0$) … (I a)、

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-x} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 0.5$) … (I b)

【0029】

高電位使用における初期特性およびサイクル特性の向上効果がより効果的に得られることから、本発明のリチウムマンガン含有酸化物は、XRDパターンにおいて、 41.72° 42.6° の範囲内にピークトップを有することが好ましく、 41.75° 42.55° の範囲内にピークトップを有することが特に好ましい(後記実施例1~3を参照)。

【0030】

10

本発明によれば、

平均組成式が下記一般式(I)で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

$\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ の含有量が10質量%以下であるリチウムマンガン含有酸化物を提供することが可能である(後記実施例1~3を参照)。

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-x} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 1.3$) … (I)

【0031】

本発明によれば、

平均組成式が下記一般式(I)で表され、

型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、

20

$\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ を含まないリチウムマンガン含有酸化物を提供することも可能である(後記実施例1を参照)。

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-x} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < x / (1-x) < 1.3$) … (I)

【0032】

本発明のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法は、

上記の本発明のリチウムマンガン含有酸化物の製造方法であって、

リチウム含有材料と型の結晶構造を有する二酸化マンガンとを、加圧下、 300°C 未満の反応温度で水熱合成反応させるものである。

【0033】

水熱合成反応に用いるリチウム含有材料としては特に制限されず、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、および硫酸リチウム等が挙げられる。これらは1種または2種以上用いることができる。

30

【0034】

水熱合成を行うためには、原料として、リチウム含有材料と型の結晶構造を有する二酸化マンガンの他に、水を用いる必要がある。

【0035】

水熱合成において、反応温度が低すぎると反応が進みにくく、高すぎると $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$ 等の所望しない成分が生成されやすくなる。

反応温度は 100°C 以上が好ましい。

反応温度は $140^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ が好ましく、 $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

40

反応圧力は特に制限されず、例えば $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ が好ましく、 $0.15 \sim 2 \text{ MPa}$ がより好ましい。

【0036】

水熱合成の反応終了後、得られた反応生成物は、公知方法により洗浄および乾燥する。

例えば、得られた反応生成物を吸引ろ過および純水洗浄した後、加熱乾燥および真空乾燥することが好ましい。

加熱乾燥の温度は特に制限されない。加熱乾燥の温度が低すぎると十分に水分を除くことが難しく、高すぎると結晶粒の成長が起こり、粒子の比表面積が低下する恐れがある。

加熱乾燥の温度は例えば $80^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ がより好ましい。

50

加熱乾燥後にさらに真空乾燥を実施することで、加熱乾燥だけでは除去しきれなかった水分を取り除くことができ、好ましい。

真空乾燥時に加熱を行ってもよい。真空乾燥時の加熱温度は例えば、80～120が好ましい。

【0037】

本発明のリチウムマンガ含有酸化物は、4.5V以上の高電位使用のリチウムイオン二次電池の正極活物質用として特に好適である。

【0038】

以上説明したように、本発明によれば、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することが可能な、型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含むリチウムマンガ含有酸化物とその製造方法を提供することができる。

10

【0039】

[リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の本発明のリチウムマンガ含有酸化物を正極活物質として用いたものである。

正極と負極とセパレータと非水電解質と電池容器を用い、公知方法により、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0040】

<正極>

正極は、公知の方法により、アルミニウム箔などの正極集電体に正極活物質を塗布して、製造することができる。

20

本発明では、上記の本発明のリチウムマンガ含有酸化物を正極活物質として用いる。

正極活物質として、上記の本発明のリチウムマンガ含有酸化物以外の公知の正極活物質を併用しても構わない。ただし、本発明のリチウムマンガ含有酸化物の使用量が多い程、より高い効果が得られる。

【0041】

例えば、N-メチル-2-ピロリドン等の分散剤を用い、正極活物質と、炭素粉末等の導電剤と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とを混合して、スラリーを得、このスラリーをアルミニウム箔等の集電体上に塗布し、乾燥し、プレス加工して、正極を得ることができる。

30

【0042】

<負極>

負極活物質としては特に制限なく、Li/Li⁺基準で2.0V以下にリチウム吸蔵能力を持つものが好ましく用いられる。

負極活物質としては、金属リチウムおよび/またはリチウム合金等のリチウム含有材料が好ましい。かかる負極活物質を用いることで、充放電に参与するリチウムイオンを負極から供給することができ、正極側からのリチウムイオン放出を負極側から補うことができる。その結果、初期充放電効率等の初期特性、および容量維持率等のサイクル特性を向上することができる。

40

負極活物質として金属リチウムおよび/またはリチウム合金を用いる場合、集電体を用いずに、負極活物質をそのまま負極として用いることができる。

【0043】

<非水電解質>

非水電解質としては公知のものが使用でき、液状、ゲル状もしくは固体状の非水電解質が使用できる。

例えば、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート等の高誘電率カーボネート溶媒と、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の低粘度カーボネート溶媒との混合溶媒に、リチウム含有電解質を溶解した非水電界液が好ましく用いられる。

50

混合溶媒としては例えば、エチレンカーボネート（EC）/ジメチルカーボネート（DMC）/エチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒が好ましく用いられる。

リチウム含有電解質としては例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$ （ $k=1\sim 8$ の整数）、 $\text{LiPF}_n\{\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}\}_{(6-n)}$ （ $n=1\sim 5$ の整数、 $k=1\sim 8$ の整数）等のリチウム塩、及びこれらの組合わせが挙げられる。

【0044】

<セパレータ>

セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁し、かつリチウムイオンが透過可能な膜であればよく、多孔質高分子フィルムが好ましく使用される。

10

セパレータとしては例えば、PP（ポリプロピレン）製多孔質フィルム、PE（ポリエチレン）製多孔質フィルム、あるいは、PP（ポリプロピレン）-PE（ポリエチレン）の積層型多孔質フィルム等のポリオレフィン製多孔質フィルムが好ましく用いられる。

【0045】

<電池容器>

電池容器としては公知のものが使用できる。

二次電池の型としては、円筒型、コイン型、角型、あるいはフィルム型等があり、所望の型に合わせて電池容器を選定することができる。

【0046】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として上記の本発明のリチウムマンガン含有酸化物を用いたものである。

20

本発明によれば、4.5V以上の高電位使用において初期および充放電を繰り返した後の充放電特性を向上することが可能なリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【実施例】

【0047】

本発明に係る実施例及び比較例について説明する。

【0048】

（実施例1）

<正極活物質の合成>

Li/Mn 仕込みモル比が0.2になるように、0.289gの $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を純水50mlに溶解した水酸化リチウム水溶液に、3gの電解二酸化マンガン（東ソー社製FMH、型）を添加し、混合した。得られた混合物に対して、オートクレーブにて約1MPa180で24時間熱処理した。得られた反応生成物を吸引ろ過および純水洗浄した後、80で加熱乾燥し、さらに120で真空乾燥して、粒子状のリチウムマンガン含有酸化物からなる正極活物質を得た。

30

正極活物質の主な合成条件を表1に示す。

【0049】

<正極の製造>

分散剤としてN-メチル-2-ピロリドン（（株）和光純薬工業社製）を用い、上記のリチウムマンガン含有酸化物からなる正極活物質と、導電剤であるアセチレンブラック（電気化学工業（株）社製HS-100）と、結着剤であるPVDF（（株）クレハ社製KFポリマー1120）とを、85/10/5（質量比）で混合して、スラリーを得た。

40

上記スラリーを集電体であるアルミニウム箔上にドクターブレード法で塗布し、80で30分間乾燥し、プレス機械を用いて圧延して、正極を得た。正極活物質層は、目付3.2mg/cm²、厚み16μmとした。

【0050】

<負極>

負極活物質として、金属リチウムを用いた。これをそのまま負極として用いた。

【0051】

<セパレータ>

50

PP (ポリプロピレン) 製多孔質フィルムからなる市販のセパレータを用意した。

【0052】

<非水電解質>

エチレンカーボネート (EC) / ジメチルカーボネート (DMC) / エチルメチルカーボネート (EMC) = 3 / 3 / 4 (体積比) の混合溶液を溶媒とし、電解質としてリチウム塩である LiPF_6 を 1 mol / L の濃度で溶解して、非水電界液を調製した。

【0053】

<電池容器>

電池容器として、SUS製CR2032型コインセルを用意した。

【0054】

<リチウムイオン二次電池の製造>

上記の正極と負極とセパレータと非水電解液と電池容器を用い、公知方法により、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0055】

(実施例2、3)

正極活物質の合成条件を表1に示す条件とした以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0056】

(比較例1)

正極活物質として、電解二酸化マンガン(東ソー社製FMH)をそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0057】

(比較例2)

正極活物質の合成条件を表1に示す条件とした以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造した。

【0058】

(正極活物質の評価)

各例において得られた正極活物質について、以下の評価を実施した。

【0059】

<BET比表面積>

各例において得られた正極活物質について、測定装置として島津製作所製トライスター3000を用い、 N_2 吸着法を用いたBET7点法により、BET比表面積を測定した。評価結果を表2に示す。

【0060】

<XRD分析>

各例において得られた正極活物質について、粉末XRD分析を実施して、結晶相の同定を行った。また、得られたXRDパターンにおいて、 $2\theta = 42^\circ$ 付近のピークトップ位置を読み取った。

測定装置としてリガク社製UltimaIVを用いた。X線源としてCu管球を用い、検出器として次元半導体検出器(D/teX)を用いた。測定条件は、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 、スキャンスピード $10^\circ / \text{min}$ とした。

【0061】

各例で得られた正極活物質のXRDパターンを図1～図5に示す。

実施例1で得られた正極活物質は、型(1)の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶構造のみを有するものであった。

実施例2、3で得られた正極活物質は、型(2)の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶構造を主とし、 Li_2MnO_3 結晶構造を含むものであった。

比較例1の正極活物質は、型(3)の二酸化マンガンの結晶構造であった。

比較例2で得られた正極活物質は、 Li_2MnO_3 結晶構造を主とし、型(4)の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶構造を含むものであった。

10

20

30

40

50

各例の X R D パターンにおいて、 $2\theta = 44.7^\circ$ 付近に Li_2MnO_3 に由来するピークがある場合、その積分強度から Li_2MnO_3 含有量（質量％）を求めた。

結晶構造および Li_2MnO_3 含有量の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

< I C P 発光分光分析 >

各例において得られた正極活物質について、I C P 発光分光分析により、 Li / Mn モル比を測定した。

島津製作所社製 I C P S - 8 1 0 0 を用い、各元素量を検量線法にて定量し、 Li / Mn モル比を求めた。

評価結果を表 2 に示す。

10

なお、仕込み組成と I C P 発光分光分析による実際の組成とにずれがあるのは、リチウム含有材料の一部が未反応のまま合成反応が終了した、あるいは合成反応終了後のろ過あるいは水洗時にリチウムの一部が反応生成物より脱離したことなどの理由によると思われる。

【 0 0 6 3 】

（リチウムイオン二次電池の評価）

各例において得られたリチウムイオン二次電池について、以下の評価を実施した。

【 0 0 6 4 】

< 充放電試験 >

〔初期特性の評価〕

20

各例において得られたリチウムイオン二次電池について、 25°C の恒温槽内で、電流密度 $7.5 \text{ mA} / \text{g}$ の定電流条件で、充電電圧を 4.8 V （リチウム金属基準）とし、放電電圧を 2.0 V （リチウム金属基準）として、3 サイクルの充放電を行った。

初期放電容量として 1 サイクル目の放電容量を測定した。

評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

〔サイクル特性の評価〕

上記 3 サイクルの充放電試験後、さらに、以下の 20 サイクルの充放電試験を実施した。

25°C の恒温槽内で、電流密度 $50 \text{ mA} / \text{g}$ の定電流条件で 4.6 V （リチウム金属基準）に充電した後、電流密度が $7.5 \text{ mA} / \text{g}$ になるまで、 4.6 V の電圧を保持した。その後、電流密度 $50 \text{ mA} / \text{g}$ の定電流条件で 2.0 V （リチウム金属基準）まで放電した。これら充放電を 20 サイクル実施した。

30

上記の 20 サイクル試験において、1 サイクル目と 20 サイクル目の放電容量を測定し、下記式に基づいて容量維持率を求めた。結果を表 3 に示す。

容量維持率（％）＝（20 サイクル目の放電容量）／（1 サイクル目の放電容量）× 100

【 0 0 6 6 】

（結果）

表 1 ~ 表 3 に示すように、平均組成式が上記式（I）で表され、 Li_2MnO_3 型の二酸化マンガンの結晶構造内にリチウムが導入された結晶相を含み、X R D パターンにおいて、 $41.62 < 2\theta < 42.66$ の範囲内にピークトップを有するリチウムマンガン含有酸化物を用いた実施例 1 ~ 3 では、本発明で規定する範囲外のリチウムマンガン含有酸化物を用いた比較例 1、2 よりも、初期放電容量と容量維持率がいずれも高いリチウムイオン二次電池が得られた。

40

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	LiOH·H ₂ O (g)	MnO ₂ (g)	仕込みLi/Mn (モル比)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)
実施例1	0.289	3	0.2	180	24
実施例2	0.724	3	0.5	180	24
実施例3	1.447	3	1.0	180	24
比較例1	-	そのまま使用	0	-	-
比較例2	2.316	3	1.6	180	24

10

【0068】

【表 2】

	BET比表面積 (m ² /g)	結晶構造	Li ₂ MnO ₃ 含有量	XRDピークトップ (°)	ICP分析 Li/Mn (モル比)
実施例1	44.3	γ-MnO ₂ 結晶構造	0wt%	42.52	0.13
実施例2	49.0	主にγ-MnO ₂ 結晶構造、 Li ₂ MnO ₃ 結晶構造あり	2wt%	41.78	0.31
実施例3	57.0	主にγ-MnO ₂ 結晶構造、 Li ₂ MnO ₃ 結晶構造あり	9.6wt%	41.76	0.50
比較例1	54.1	γ-MnO ₂ 結晶構造	0wt%	42.66	0
比較例2	27.8	主にLi ₂ MnO ₃ 結晶構造、 γ-MnO ₂ 結晶構造あり	66wt%	41.62	1.3

20

【0069】

【表 3】

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	210	83
実施例2	186	81
実施例3	185	80
比較例1	176	65
比較例2	166	69

30

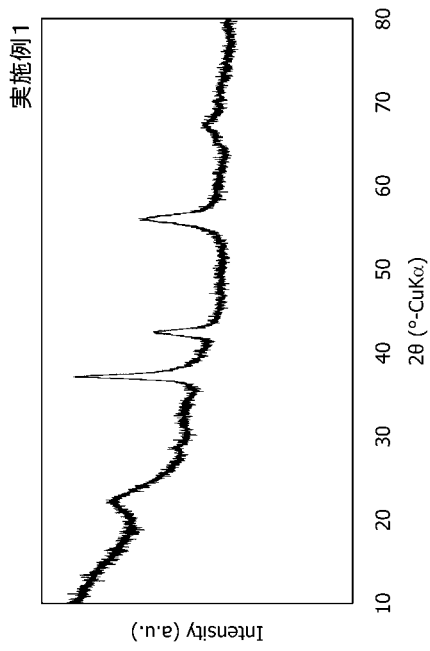
【産業上の利用可能性】

40

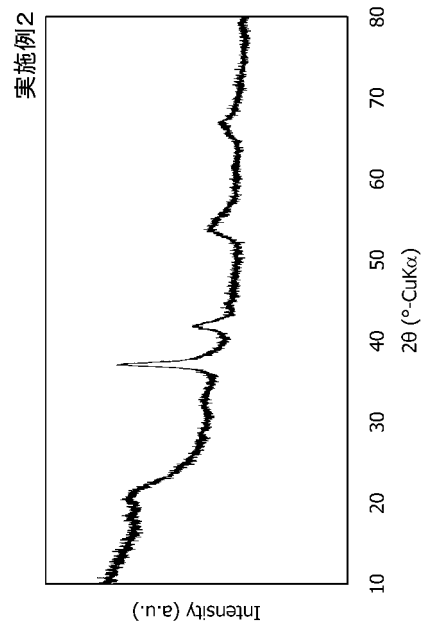
【0070】

本発明のリチウムマンガン含有酸化物とその製造方法は、プラグインハイブリッド車（PHV）あるいは電気自動車（EV）等に搭載されるリチウムイオン二次電池の正極活物質に好ましく適用できる。

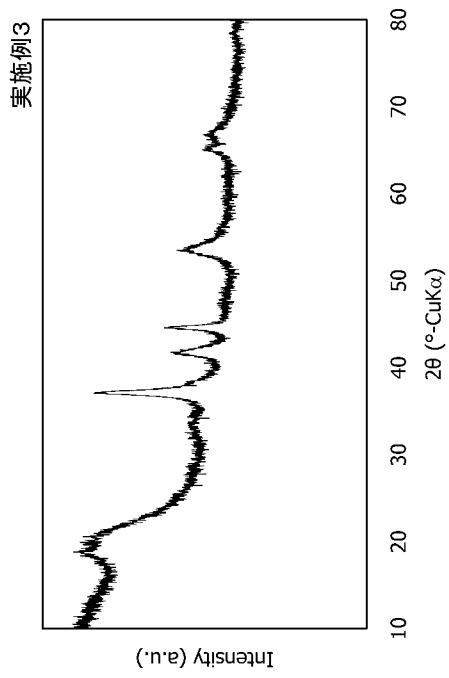
【 図 1 】



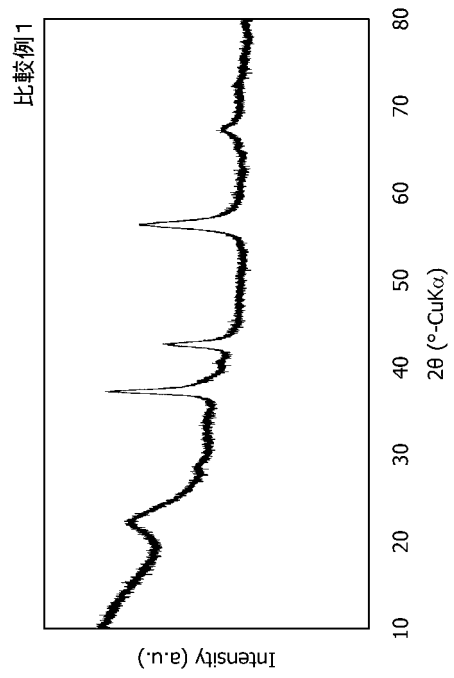
【 図 2 】



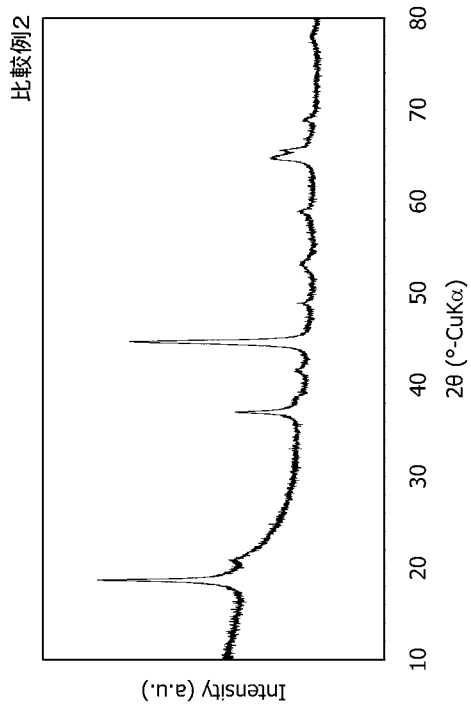
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA09 CB12 DA02 DA10 DA11 EA10
EA24 GA02 GA03 HA01 HA02 HA13 HA14