

(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2004-256372

(P2004-256372A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1G 45/00	CO1G 45/00	4G048
HO1M 4/02	HO1M 4/02	C 5H029
HO1M 4/58	HO1M 4/58	5H050
HO1M 10/40	HO1M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-51426 (P2003-51426)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	(72) 発明者	石田 新太郎 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内
(特許庁注：以下のものは登録商標) テフロン		(72) 発明者	菊川 真吾 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内
		(72) 発明者	沼田 幸一 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内
		(72) 発明者	平山 成生 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン酸化物、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高容量であるほかに、長寿命であるリチウムイオン二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】Feの含有量が100ppm以下のマンガン化合物を原料として用いることを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Fe の含有量が 100 ppm 以下のマンガン化合物を原料として用いることを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項 2】

マンガン化合物が電解二酸化マンガンである請求項 1 のリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【請求項 3】

電解二酸化マンガンを経過して Fe を除去し、Fe の含有量が 100 ppm 以下とした電解二酸化マンガンを経過して用いることを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法。

10

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載のマンガン化合物に Li 化合物、場合により M 元素の化合物 (M は Fe 以外の元素) を混合し、600 から 1000 の範囲で焼成することを特徴とする異種元素添加、または異種元素置換リチウムマンガン酸化物の焼成方法。

【請求項 5】

Fe の含有量が 100 ppm 以下である請求項 1 ~ 4 の方法で得られたリチウムマンガン酸化物。

【請求項 6】

請求項 5 のリチウムマンガン酸化物を正極に用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質に用いられるリチウムマンガン酸化物、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

正極にリチウムマンガン酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されているが、このリチウムイオン二次電池では高容量であるほかに、長寿命であることが要求されている。リチウムマンガン酸化物の製造方法として、マンガン化合物と Li 化合物を混合して焼成する方法が一般的である。たとえば、特許文献 1 では、固相反応法としてマンガン化合物を Li 化合物と混合して焼成することが記載されている。

30

【0003】

この中で固相法によりリチウムマンガン酸化物を得る場合、Mn 原料となるマンガン化合物には化学合成二酸化マンガン、電解二酸化マンガンの他に炭酸マンガン、天然二酸化マンガンを用いることが考えられるが、安価で豊富であり、かつ得られたリチウムマンガン酸化物のタップ密度が高くできるなどの理由で電解二酸化マンガンを用いることが好適である。しかし、これらの方法で作成したリチウムマンガン酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が必ずしも長寿命であるとは限らない。また、リチウムイオン二次電池の正極活物質に関して、Fe に注目した特許文献 2、3 がある。しかし、この場合の Fe は、リチウムマンガン酸化物を組成するものである。

40

【0004】

【特許文献 1】

特開平 10 - 130025 号公報

【特許文献 2】

特開 2002 - 75358 号公報

【特許文献 3】

特開平 2002 - 15753 号公報

【0005】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑み、高容量であるほかに、長寿命であるリチウムイオン二次電池用正極材料を提供することを課題とする。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

我々は、鋭意研究の結果、リチウムマンガン酸化物中のFeの含有量が電池にしたときの寿命に深く関係があることを見出し、本発明に至った。ここでいうFeとは、リチウムマンガン酸化物の製造工程で混入するものであり、金属鉄、合金鉄の他に酸化物の形態のものも含まれる。ここで、リチウムマンガン酸化物の製造工程としては、マンガン鉱石を硫酸電解液に溶解し、電解によって電解二酸化マンガンを得、これを原料としてリチウムマンガン酸化物を製造する一連の工程を言う。

10

【0007】

リチウムマンガン酸化物中のFeは、上記製造中に混入するものも考えられるが、その殆どが原料中に混入していると考えられる。事実、原料に使用するマンガン化合物中にはFeが多く含まれており、これを原料に焼成したリチウムマンガン酸化物も多くのFeを含んでいる。このマンガン化合物中のFeは、マンガン化合物を合成する過程で、または粉碎する過程などで混入したものであると考えられる。マンガン化合物の中で電解二酸化マンガンについて調べてみると、電解中に取り込まれるFeと、電析した電解二酸化マンガンを粉碎する工程で混入するFeがあることが分かった。特に粉碎する工程で混入するFeは、粉碎する粉碎機の媒体によりFeの合金であることもある。

20

【0008】

このようなFeが混入したマンガン化合物をリチウム化合物と混合して焼成すると、Feの含有量が多いリチウムマンガン酸化物が得られる。これをリチウムイオン二次電池の正極に使用した場合、焼成条件にもよるが、Feの含有量が低い方が長寿命である。これは、電解二酸化マンガン中の金属鉄、合金鉄分が焼成後も金属として、あるいはリチウムマンガン酸化物に固溶しないで単独の酸化物で存在することに関係があると考えられる。従って、原料であるマンガン化合物中のFeの含有量を減らす事が電池の長寿命化につながる。

【0009】

マンガン化合物原料のうち、電解二酸化マンガン中のFeの除去について説明する。電解、中和、30 μ m以下に粉碎した電解二酸化マンガンを塩酸で洗浄し、粉碎工程で混入した鉄金属または鉄合金を溶出し、除去する。Fe金属またはFe合金であれば硫酸、硝酸でも除去できるが、実際これらの酸で電解二酸化マンガンを処理してもFeの含有量は低減しなかった。これは、混入した鉄金属または合金鉄の表面が酸化され一部酸化物になっていることと関係があると思われる。塩酸の濃度も薄すぎるとFeの除去が不十分であり、濃すぎるとMnの溶出量も増大するため適度な濃度で洗浄する事が必要である。我々の研究の結果では、1kgの電解二酸化マンガンを3リットルの酸で処理する場合、2~4M程度の塩酸で処理した場合にFeの除去効果があり、Mnの溶出も10%以内に抑えられた。また、粉碎機の媒体をFe以外のセラミックスなどを用いる方法も有効である。

30

【0010】

得られた電解二酸化マンガンはLi化合物と混合して、また、場合によっては添加元素の化合物と混合して焼成する。Li化合物には炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウムなどが好適に用いられる。添加元素としてはAl, Mg, Co, Ni, B等の化合物が挙げられる。焼成は600~1000で焼成する事が必要である。焼成時間は0~20時間が好ましい。また、以上ではマンガン化合物として電解二酸化マンガンをを用いた場合について説明したが、マンガン化合物として、化学合成二酸化マンガン、炭酸マンガン、天然二酸化マンガンをを用いてもよい。

40

【0011】

ここで、リチウムイオン二次電池の寿命試験の方法について述べておく。リチウムマンガン酸化物：カーボンブラック：テフロンバインダー = 0.5 : 0.3 : 0.2で混合して

50

シート状にした後に10.5に打ち抜いて正極合材に用いた。負極にLiメタル、電解液には1M-LiPF₆/(PC:DME=1:1)の混合溶媒を用いてコイン型セルで電池試験を行った。0.2Cで4.3~3.0Vの範囲で充放電を25回を行い、初期の容量に対する25サイクルでの容量維持率を評価した。

【0012】

本発明における電解二酸化マンガンは次の方法で得られる。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン極、陽極にチタン板を用い、加温しつつ一定の電流密度で電解を行い、陽極に二酸化マンガン電析させる。電析した二酸化マンガンは陽極から剥離し、所定粒度まで粉碎して中和・水洗・乾燥を行う。

【0013】

そこで、本発明の第1の態様は、Feの含有量が100ppm以下のマンガン化合物を原料として用いるリチウムマンガン酸化物の製造方法である。

【0014】

本発明の第2の態様は、マンガン化合物が電解二酸化マンガンであることを特徴とする請求項1のリチウムマンガン酸化物の製造方法にある。

【0015】

本発明の第3の態様は、電解二酸化マンガン塩酸で処理してFeを除去し、Feの含有量が100ppm以下とした電解二酸化マンガン原料として用いることを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法。

【0016】

本発明の第4の態様は、前記記載のマンガン化合物にLi化合物、場合によりM元素の化合物(MはFe以外の元素)を混合し、600から1000の範囲で焼成することを特徴とする異種元素添加、または異種元素置換リチウムマンガン酸化物の焼成方法にある。ここで、M元素の化合物としてはAl, Mg, Co, Ni, B等の化合物が挙げられる。これらM元素はリチウムマンガン酸化物中のリチウムあるいはマンガンを置換する場合もあるし(異種元素置換という)、置換しない場合もある(異種元素添加という)。

【0017】

本発明の第5の態様は、Feの含有量が100ppm以下である前記記載のリチウムマンガン酸化物にある。

【0018】

本発明の第6の態様は、前記のリチウムマンガン酸化物を正極に用いることを特徴としたリチウムイオン二次電池にある。

【0019】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0020】

(実施例1)

電解二酸化マンガンの製造は以下に示す定法により行った。即ち、電解液としてマンガン鉱石を溶解した所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン極、陽極にチタン板を用い、加温しつつ一定の電流密度で電解を行い、陽極に電解二酸化マンガン電析させた。Fe合金を媒体にした粉碎機で25μmに粉碎したFeの含有量120ppmの電解二酸化マンガン1kgを2Mの塩酸水溶液3リットルに分散し、室温で15時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン1000gと炭酸リチウム241gをボールミルにより混合し、900で20hr焼成した後、500まで20/hで降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、前記の方法で容量維持率を測定して、寿命試験を行った。リチウムイオン二次電池の容量試験については、同じコインセルを用いて0.2Cで充放電したときの容量を採用した。表1に得られたリチウムマンガン酸化物のFeの含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0021】

(実施例 2)

Fe 合金を媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した Fe の含有量 120 ppm の電解二酸化マンガン 1 kg を 4 M の塩酸水溶液 3 リットルに分散し、室温で 15 時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン 1000 g と、炭酸リチウム 241 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガン酸化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0022】

(実施例 3)

Fe 合金を媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した Fe の含有量 120 ppm の電解二酸化マンガン 1 kg を 4 M の塩酸水溶液 3 リットルに分散し、室温で 15 時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン 959 g と、炭酸リチウム 228 g と酸化マグネシウム 18.7 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガン酸化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0023】

(実施例 4)

Fe 合金を媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した Fe の含有量 120 ppm の電解二酸化マンガン 1 kg を 4 M の塩酸水溶液 3 リットルに分散し、室温で 15 時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン 944 g と、炭酸リチウム 228 g と水酸化アルミニウム 39.5 g と酸化マグネシウム 4.69 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガン酸化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0024】

(実施例 5)

Fe 合金を媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した Fe の含有量 120 ppm の電解二酸化マンガン 1 kg を 4 M の塩酸水溶液 3 リットルに分散し、室温で 15 時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン 944 g と、炭酸リチウム 228 g と水酸化アルミニウム 39.5 g と酸化マグネシウム 4.69 g と四ホウ酸リチウム 2 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガン酸化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0025】

(実施例 6)

セラミックスを媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した電解二酸化マンガン 1000 g と炭酸リチウム 241 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガン酸化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す

【0026】

(比較例 1)

Fe 合金を媒体にした粉碎機で 25 μm に粉碎した Fe の含有量 120 ppm 電解二酸化マンガン 1000 g と炭酸リチウム 241 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガン酸化物を得た。得られたリチウムマンガン酸化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得

10

20

30

40

50

られたリチウムマンガ氧化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

【0027】

(比較例2)

Fe 合金を媒体にした粉砕機で 25 μm に粉砕した Fe の含有量 120 ppm 電解二酸化マンガン 1 kg を 4 M の硫酸水溶液 3 リットルに分散し、室温で 15 時間攪拌した。その後、ろ過、水洗、乾燥して得られた電解二酸化マンガン 1000 g と炭酸リチウム 241 g をボールミルにより混合し、900 で 20 hr 焼成した後、500 まで 20 / hr で降温してリチウムマンガ氧化物を得た。得られたリチウムマンガ氧化物は、実施例 1 と同様な方法で評価を行った。表 1 に得られたリチウムマンガ氧化物の Fe の含有量、容量、寿命試験の結果を示す。

10

【0028】

【表 1】

サンプル	Fe (ppm)	容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例 1	20	107	95
実施例 2	20	108	96
実施例 3	30	106	96
実施例 4	20	107	96
実施例 5	20	106	95
実施例 6	20	106	97
比較例 1	120	108	81
比較例 2	110	107	83

20

【0029】

以上より、実施例 1 ~ 6 で得られたリチウムマンガ氧化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、比較例 1 ~ 2 で得られたリチウムマンガ氧化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池と比較して、高容量であるほかに、長寿命であることが分かる。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると高容量であるほかに、長寿命であるリチウムイオン二次電池用正極材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03 CJ02
CJ08 CJ12 DJ16 HJ01 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA09 CB12 FA17 GA02 GA10 GA12
HA01 HA14