

(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2012-33387

(P2012-33387A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(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
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	5 H O 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-172099 (P2010-172099)
 (22) 出願日 平成22年7月30日 (2010.7.30)

(出願人による申告)平成21年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 399030060
 学校法人 関西大学
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所
 (72) 発明者 荒地 良典
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学生命工学部内
 Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AB05 AC06 AE05
 5H050 AA08 BA16 BA17 CA09 CB03
 CB12 DA02 EA02 EA04 EA08
 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28
 GA02 GA05 GA08 GA10 GA27
 HA02 HA13 HA20

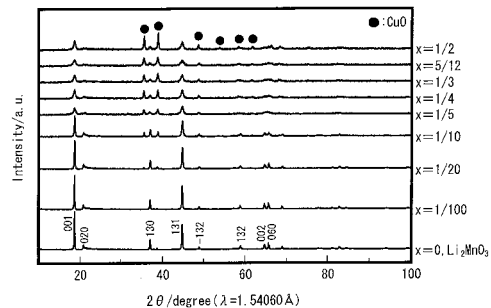
(54) 【発明の名称】 Cuを含有する二次電池用正極材料の製造方法、二次電池用正極材料の製造方法および二次電池用正極材料

(57) 【要約】

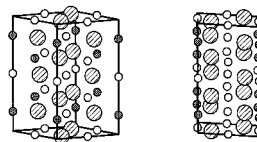
【課題】充電もしくは放電電気容量が大きく、低コストな二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】本発明に係る二次電池用正極材料の製造方法は、銅原料およびマンガン原料の溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、銅およびマンガンを含む水酸化物の共沈物を得る共沈工程と、上記共沈物にLiOH・H₂O粉末を混合して混合物を得る混合工程と、上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、上記仮焼物を粉砕した後、成形して成形物を得る成形工程と、上記成形物を酸素気流中で本焼してLi_{4/3-2x/3}Cu_xMn_{2/3-x}/₃O₂を得る本焼工程とを含む。

【選択図】 図1



● : O²⁻
 ○ : Li⁺
 ● : Mn⁴⁺



Li₂MnO₃の構造

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅原料およびマンガン原料の溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、銅およびマンガンを含む水酸化物の共沈物を得る共沈工程と、

上記共沈物にLiOH・H₂O粉末を混合して混合物を得る混合工程と、

上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、

上記仮焼物を粉碎した後、成形して成形物を得る成形工程と、

上記成形物を酸素気流中で本焼してLi_{4/3-2x/3}Cu_xMn_{2/3-x/3}O₂ (xは0.01以上、1/2以下である)を得る本焼工程とを含むことを特徴とする二次電池用正極材料の製造方法。

10

【請求項 2】

上記銅原料に対するマンガン原料のモル比が、1以上、5以下であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 3】

共沈工程において、上記混合溶液を24時間以上、攪拌することを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 4】

上記銅原料がCuSO₄・5H₂Oであり、上記マンガン原料が(CH₃COO)₂Mn・4H₂Oであることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 5】

銅原料およびマンガン原料を溶解させた溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、水酸化銅および水酸化マンガンの共沈物を得る共沈工程と、

上記共沈物にLiOH・H₂O粉末を混合して混合物を得る混合工程と、

上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、

上記仮焼物を粉碎および成形して成形物を得る成形工程と、

上記成形物を酸素気流中で本焼してLi_{4/3-2x/3}Cu_xMn_{2/3-x/3}O₂ (xは0.01以上、1/2以下である)を得る本焼工程と、

少なくとも上記Li_{4/3-2x/3}Cu_xMn_{2/3-x/3}O₂を正極材料に用いて二次電池を得る組立工程とを含むことを特徴とする二次電池の製造方法。

20

【請求項 6】

請求項1～4の何れか1項に記載の二次電池用正極材料の製造方法にて得られた二次電池用正極材料であって、

X線回折法によって、Li₂MnO₃のピークとCuOのピークとが観測されることを特徴とする二次電池用正極材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Cuを含有する二次電池用正極材料の製造方法、二次電池用正極材料の製造方法および二次電池用正極材料に関するものである。

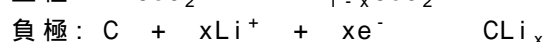
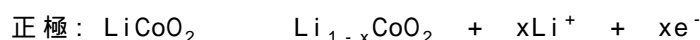
【背景技術】

40

【0002】

蓄電デバイスであるリチウム二次電池は高いエネルギー密度を有し、携帯機器のみならず次世代自動車用蓄電システムとしても期待されている。その実現の為に当該二次電池にてエネルギー密度500 Wh/kgが要求される。当該リチウム二次電池は、正極、負極および電解液を含み、充電および放電反応が進行する構造となっている。例えば、正極にLiCoO₂、負極にC(グラファイト)を用いた場合の電池反応式は次の通りである。

【0003】



この反応が可逆的であることから、上記反応系は二次電池として機能している。Coを含

50

有する正極材料は、例えば、特許文献1および2に開示されている。これらの文献には、正極材料として含Coリチウムフェライト系複合酸化物が開示されている。

【0004】

また、電池のエネルギー密度は作動電圧と充電もしくは放電電気容量との積で決定する。作動電圧は両極のフェルミエネルギー差として現れ、充電および放電電気容量は結晶構造中から脱離および挿入するリチウムイオン量に比例する。したがって、エネルギー密度の向上には高い電池電圧（つまり負極に対して低いフェルミエネルギー）を有し、単位重量当たりの充電および放電電気容量が増加した（構造中から多くのリチウムイオンが挿入・脱離可能である）正極材料が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-131313号公報（2004年4月30日公開）

【特許文献2】特開2006-36620号公報（2006年2月9日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の正極材料では、充電および放電電気容量の増加およびコスト面で問題点を有している。

【0007】

すなわち、充電および放電電気容量を増加させるには、大きな充電および放電電気容量の期待できる新たな電極材料を探索するか、既知の電極材料から通常作動させるLi当量より多くのリチウムを脱離させることができれば、充電および放電電気容量を増加させることができる。しかし、従来用いられているLiCoO₂は、サイクル特性の維持などから、通常0.5モルのLiまでしか脱離させることができない。したがって、この正極材料の充電および放電電気容量を増やすためにはLiをさらに脱離させる必要がある。しかしながら、0.5モルを超えるLiを脱離させようとする、高い電圧により電解質の電気分解に至るため、電池の初期特性を得るまでも至っていないのが現状である。

【0008】

さらに、特許文献1, 2に記載の正極材料は、低コストを目的としているものの、依然高価なCoを含有しており、高コストであるという問題がある。

【0009】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その主たる目的は、充電および放電電気容量が大きく、低コストな二次電池用正極材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の二次電池用正極材料の製造方法は、上記課題を解決するために、銅原料およびマンガン原料の溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、銅およびマンガンを含む水酸化物の共沈物を得る共沈工程と、上記共沈物にLiOH・H₂O粉末を混合して混合物を得る混合工程と、上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、上記仮焼物を粉碎した後、成形して成形物を得る成形工程と、上記成形物を酸素気流中で本焼してLi_{4/3-2x/3}Cu_xMn_{2/3-x/3}O₂（xは0.01以上、1/2以下である）を得る本焼工程とを含むことを特徴としている。

【0011】

上記の発明によれば、共沈工程にて銅およびマンガンを含む共沈物を得るため、共沈物中において銅およびマンガンを均一に分散させることが可能である。また、本発明に係る製造方法では、酸素気流中にて本焼工程を行う。これにより、銅原料中の銅を酸化させて、正極材料にて複合化させることができる。このようにして得られた二次電池用正極材料を使用して製造された二次電池は、充電および放電特性に優れており、更に、高価なCoを含有しておらず、安価な提供が可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

また、本発明の二次電池用正極材料の製造方法では、上記銅原料に対するマンガン原料のモル比が、1以上、5以下であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

銅原料に対するマンガン原料のモル比が上記モル比であることにより、本発明の正極材料におけるCuOのX線回折法によるピークがより顕著に検出される。その結果、本発明の正極材料特有の構成がより顕著となり、当該正極材料を用いた二次電池ではより大きな充電もしくは放電容量が示される。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の二次電池用正極材料の製造方法では、共沈工程において、上記混合溶液を24時間以上、攪拌することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

これにより、生成した沈殿物の粒成長を促進し、沈殿物に粒径の均一性をもたせることができ、好適な共沈物を得ることができる。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の二次電池用正極材料の製造方法では、上記銅原料が $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であり、上記マンガン原料が $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

各原料が上記化合物であることにより、秤量時の取扱等が容易となる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の二次電池の製造方法では、銅原料およびマンガン原料を溶解させた溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、水酸化銅および水酸化マンガンの共沈物を得る共沈工程と、上記共沈物に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を混合して混合物を得る混合工程と、上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、上記仮焼物を粉碎および成形して成形物を得る成形工程と、上記成形物を酸素気流中で本焼して $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ (xは0.01以上、1/2以下である)を得る本焼工程と、少なくとも上記 $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ を正極材料に用いて二次電池を得る組立工程とを含むことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

これにより、本発明に係る正極材料を含む二次電池を製造することができる。当該二次電池は、充電および放電特性に優れており、更に、高価なCoを含有しておらず、安価な提供が可能である。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る二次電池用正極材料は、上記二次電池用正極材料の製造方法にて得られた二次電池用正極材料であって、X線回折法によって、 Li_2MnO_3 のピークとCuOのピークとが観測されるものである。

【 0 0 2 1 】

Li_2MnO_3 のピークとCuOのピークとが観測される正極材料はより本発明に係る構成を顕著に有しており、より大きな充電および放電容量を示すことができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明の二次電池用正極材料の製造方法は、以上のように、銅原料およびマンガン原料の溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、銅およびマンガンを含む水酸化物の共沈物を得る共沈工程と、上記共沈物に $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末を混合して混合物を得る混合工程と、上記混合物を仮焼して仮焼物を得る仮焼工程と、上記仮焼物を粉碎した後、成形して成形物を得る成形工程と、上記成形物を酸素気流中で本焼して $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ を得る本焼工程とを含む方法である。

【 0 0 2 3 】

それゆえ、充電および放電特性に優れており、更に、高価なCoを含有しておらず、安価な提供が可能であるという効果を奏する。

【 図面の簡単な説明 】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 X 線回折法の結果を示すグラフである。

【 図 2 】 正極材料の電池電圧および電気容量を測定した結果を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

本発明に係る二次電池用正極材料の製造方法について以下に説明する。まず、本発明では、正極材料が Li_2MnO_3 と CuO とが複合化されていることを特徴としている。 CuO が負極材料として用いられた例はあるものの、二次電池用正極材料（以下、適宜「正極材料」と略す）として報告された例はない。 CuO が正極材料として複合化された正極材料は本発明者が独自に見出した構成である。

10

【 0 0 2 6 】

また、本発明に係る正極材料は、 Cu の濃度にもよるがX線回折法により検出されるピークに特徴がある。通常、 Li_2MnO_3 を基本とする正極材料は、X線回折法によって解析すると、 Li_2MnO_3 と他の遷移金属酸化物とで固溶体を形成するため、遷移金属酸化物自身のピークは観測されない。

【 0 0 2 7 】

一方、本発明に係る正極材料では、 CuO の濃度にもよるが、 CuO のピークが観測される。このような観測結果は従来の正極材料では観測されていない。詳細な構造は解析されていないものの、このように、本発明の正極材料と従来公知の正極材料とが互いに異なることは明白である。

20

【 0 0 2 8 】

次に、 Li_2MnO_3 と CuO との複合化は、単に両者の原料粉末を用いた固相反応によって行えばよいというものではなく、液相法である共沈法による合成プロセスを経る必要がある。詳細な理由は判明していないものの、共沈法により共沈物中において銅およびマンガンをも均一に分散させることができることと関連している可能性が考えられる。一方、液相法によるプロセスを経ない場合には、本発明に係る正極材料は得られない。以下、本発明の正極材料の製造方法に含まれる各工程について説明する。

【 0 0 2 9 】

（共沈工程）

共沈工程は、銅原料およびマンガン原料を溶解させた溶液に強アルカリ水溶液を添加した混合溶液を攪拌し、水酸化銅および水酸化マンガンの共沈物を得る工程である。

30

【 0 0 3 0 】

銅材料は銅を含有しており、マンガン原料はマンガン含有しているものである。銅原料およびマンガン原料は、溶解した溶液に強アルカリ水溶液を添加することにより、水酸化銅および水酸化マンガンの共沈物を得ることができればよく、特に限定されるものではない。銅材料としては、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などを使用することができる。なかでも秤量時における取扱の観点から、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

一方、マンガン原料としては、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などを使用することができる。なかでも組成制御が正確に行えるという観点から、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ がより好ましい。具体的には、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は水和水量が一定であり、潮解等を生じ難い。

40

【 0 0 3 2 】

上記銅原料およびマンガン原料の溶液は、銅原料およびマンガン原料を溶媒に別個溶解させた溶液を混合して得られたものであってもよく、銅原料およびマンガン原料と一緒に溶媒に溶解させて得られたものであってもよい。上記溶媒は、水を用いることができ、純水（純度99%以上）を使用することが好ましい。また、その他に水酸化物ではなくシュウ酸塩の共沈物を用いることができ、その場合の溶媒としては、エタノールを用いることができる。

【 0 0 3 3 】

50

また、上記マンガン原料に対する銅原料のモル比は、1以上、5以下であることが好ましい。上記モル比であることにより、本発明の正極材料におけるCuOのX線回折法によるピークがより顕著に検出されるため、本発明の正極材料特有の構成がより顕著になると考えられる。

【0034】

上記溶液中のマンガン原料の濃度は、0.02M以上、0.05M以下であることが好ましい。上記範囲であることにより、共沈工程にて好適に共沈物を得ることができる。なお、上記溶液中の銅原料の濃度比は、上記マンガン原料の濃度に対して、1以上、5以下である。

【0035】

共沈工程では上記銅原料およびマンガン原料の溶液に、強アルカリ水溶液を添加する。強アルカリ水溶液は溶液に徐々に添加することが好ましく、例えば滴下ロート等を用いて滴下を行えばよい。上記強アルカリ水溶液としては、具体的にはLiOH水溶液、NaOH水溶液、KOH水溶液などを挙げることができる。なかでも、残存した際に正極材料に影響を及ぼし難い点から、LiOH水溶液がより好ましい。

【0036】

強アルカリ水溶液を添加した後、混合溶液の攪拌を行うが、攪拌時間は生成した沈殿物の粒成長を促進し、沈殿物に粒径の均一性をもたせるために、長時間であることが好ましい。これにより、より好適な共沈物を得ることができる。

【0037】

具体的には、12時間以上攪拌することが好ましく、24時間以上攪拌することがより好ましい。上限値は特に限定されないが、48時間以下とすることができる。

【0038】

攪拌後、銅およびマンガンを含む共沈物を得ることができる。共沈物は吸引ろ過等の公知の方法により回収すればよい。上記共沈物は水酸化物であり、本発明の正極原料の原料として使用される。回収した共沈物に水分が多量含まれている場合、乾燥を行う。乾燥は、例えば、70～80、12時間の乾燥条件にて行えばよい。

【0039】

(混合工程)

混合工程は、上記共沈物にLiOH・H₂O粉末を混合して混合物を得る工程である。LiOH・H₂Oの使用量は、銅原料およびマンガン原料の総モルに対して過剰量であることが好ましい。過剰量は、具体的には1%以上、5%以下とすることができる。

【0040】

その後、共沈物とLiOH・H₂O粉末とを混合して混合物が得られる。混合は公知の混合器具を用いればよく、乳鉢および乳棒、さらにメノウ乳鉢、メッシュ等を用いてもよい。メッシュを用いることにより、混合物の粒径を分別することができる。混合時間は混合の程度を観察しながら決定すればよく、例えば、5分以上、30分以下にて行えばよい。

【0041】

(仮焼工程)

仮焼成工程は、上記混合物を仮焼して仮焼物を得る工程であり、後に行う焼成工程の前に仮焼成を行う。仮焼成工程では焼成工程よりも低い温度にて焼成を行う。仮焼の条件としては、室温から毎分4以上、8以下の速度で昇温し、450以上、490以下、5時間以上、7時間以下とすることができる。毎分4以上の速度で降温する。仮焼の雰囲気は、大気中であっても、酸素フローなど酸化雰囲気下であってもよい。

【0042】

上記仮焼の時間が終了した後、自然冷却を開始して、成形工程に移行する。安全性の観点から自然冷却では、室温まで仮焼物を冷却することが望ましい。なお、仮焼工程は、公知の電気炉等を使用して行うことができる。

【0043】

(成形工程)

成形工程は、上記仮焼物を粉砕した後、成形して成形物を得る工程である。仮焼成物を

10

20

30

40

50

粉碎した粉体を成形した成形物は、焼成が容易である点から、ペレット状であることが好ましいが、本形状に限定されるものではない。ペレット状の成形物は加圧成形によって成形される。

【0044】

(本焼工程)

焼成工程は、上記成形物を酸素気流中で本焼して正極材料である $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ を得る工程である(xは0.01以上、1/2以下である)。本焼の条件としては、室温から毎分4以上、8以下の速度で昇温し、700以上、800以下、12時間以上、24時間以下とすることができ、毎分4以上の速度で降温する。

【0045】

また、本焼は酸素気流中の雰囲気下にて行う。酸素の流量は、5cc/min. 25cc/min.以下であることが好ましく、10cc/min.以上、20cc/min.以下であることがより好ましい。酸素気流中にて本焼することにより、得られる正極材料において Li_2MnO_3 とCuOとの好適な化学状態を有する複合化が可能である。

【0046】

上記本焼の時間が終了した後、自然冷却を開始して、正極材料を冷却する。安全性の観点から、自然冷却では室温まで正極材料を冷却することが望ましい。なお、本焼工程は、公知の電気炉等を使用して行うことができる。

【0047】

(組立工程)

組立工程は、少なくとも上記正極材料である $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ (xは0.01以上、1/2以下である)を正極材料に用いて二次電池を得る工程である。二次電池は正極、負極および電解液を含んでいる。正極は上記正極材料、導電剤および結着剤を使用して、負極は、リチウムイオンを脱離および挿入することのできる負極材料、導電剤および結着剤を使用して作製できる。

【0048】

本発明に係る正極材料の重量は、正極の総重量に対して、30重量部以上、70重量部とすることができ、40重量部以上、60重量部以下とすることが二次電池の設計上好ましい。

【0049】

一方、負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金(リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズおよびリチウム-アルミニウム-スズ等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物(リチウム-チタン)を用いることができる。上記負極材料の重量は、負極の総重量に対して、30重量部以上、70重量部とすることができ、40重量部以上、60重量部以下とすることが二次電池の設計上好ましい。

【0050】

導電剤としては、二次電池の性能に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、アルミニウム等)の導電性材料を1種またはそれらの混合物として使用することができる。

【0051】

これらの中でも正極および負極における電子伝導性向上の観点からアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して10重量%以上、40重量%以下であることが好ましく、20重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。

【0052】

結着剤としては公知のものを使用でき、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等のポリオレフィン系ポリマーを用いることが

10

20

30

40

50

できる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して10重量部以上、50重量%以下であることが好ましく、15重量%以上、30重量部以下であることがより好ましい。

【0053】

正極および負極の各原料を混合する器具としては、V型混合機、S型混合機、ボールミル、遊星ボールミルのような粉体混合機を挙げることができる。粉体混合機により正極合剤および負極合剤が得られる。上記正極合剤を正極、負極合剤を負極として形成する方法としては特に限定されず、公知の方法を用いればよい。例えば、加圧によりペレット状の正極および負極を形成する方法が挙げられる。また、正極合剤および負極合剤に溶媒を添加することによって形成したペーストを集電体に塗布してシート状の正極および負極を形成する方法も挙げられる。

10

【0054】

電解液は従来公知のものを使用すればよく、有機溶媒に電解質が溶解されたものを使用できる。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのエステル類、ジエチルエーテルなどのエーテル類などを挙げることができる。一方、電解質としては、過塩素酸リチウム、ハロゲン化リチウムなどのリチウム塩を挙げることができる。

【0055】

二次電池において上記電解液を隔てるセパレータとしては、特に限定されるものではない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のエステル系樹脂、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体等の含フッ素共重合体を挙げることができる。

20

【0056】

二次電池の形状としては、ボタン型、コイン型、シート型などが挙げられ、特に限定されるものではない。

【0057】

本発明に係る正極材料は、 $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ の構造を有しており、 Li_2MnO_3 とCuO とが複合化されている。正極材料におけるCuのモル比xを種々変更したそれぞれの正極に対して、X線回折法を行った結果を図1に示す。図1はX線回折法の結果を示すグラフである。当該X線回折法は、XRD-6100装置（島津製作所）を用いた。X線源はグラフィットで単色化したCuK α 線を用い、ディフラクトメータによって回折線を計測した。測定条件は、管電圧40.0kV、管電流30.0mAにて2 θ が10.0~100.0の範囲を0.02°ステップ、走査速度4°/分、連続スキャンモードにて、粉末状の正極材料に対して行った。

30

【0058】

図1から明らかのように、xが1/100および1/20の場合には、CuOのX線回折ピークは明確ではないものの、xが1/10を超えるとCuOのピークが明確に観測されることが分かる。通常、複合酸化物では、このように Li_2MnO_3 以外の遷移金属酸化物のピークが観測されることはなく、CuOのピークが観測されることは本発明に係る正極材料に特有の事項である。

40

【0059】

なお、図1において、 Li_2MnO_3 の顕著なピークは、2 θ が18.68/degree以上、18.72/degree以下、37.04/degree以上、37.08/degree以下、44.66/degree以上、44.76/degree以下に検出されている。一方、CuOの顕著なピークは、2 θ が35.62/degree以上、35.66/degree以下、38.84/degree以上、38.90/degree以下、48.70/degree以上、48.82/degree以下に検出されている。

【0060】

X線回折法の結果から、本発明に係る正極材料は特異な構造を有していると想定される。通常、 Li_2MnO_3 にNiを添加した複合酸化物($\text{Li}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Li}_{(1/3-2/3x)}\text{Mn}^{4+}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$)

50

の場合、脱離および挿入されるLiは上限0.8モルであることが通常である。しかしながら、本発明に係る正極材料では、1モルを超えるLiを脱離および挿入することができ、大きな充電および放電電気容量を得ることができる。

【0061】

一方、図2は、各正極材料の電池電圧および電気容量を測定した結果を示すグラフである。図2において破線で示される Li_2MnO_3 のグラフと、本発明の正極材料($x = 0.01$ ($1/100$))のグラフとを比較すると、僅かにCuOの割合が増加しただけであっても、電池電圧が低下しており、電子伝導率が向上していることが分かる。さらに、 $x = 1/2$ とした場合、作動電圧を抑制しながら400 mAh/gという充電容量の大幅な増加が達成され、2.0 Vまでの放電容量は200 mAh/gに達していることが分かる。また、 Li_2MnO_3 単体との比較からも電子伝導性が向上し、過電圧が低下していることが分かる。また、従来の $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ と比較しても充電および放電電気容量は大きな値を示していることが分かる。

10

【0062】

また、本発明の正極材料はCoを含まず、より安価で入手の容易なCuを含んでいる。このため、高価なCoを含有する従来の正極材料と比較して、安価な提供が可能である。

【0063】

さらに、本発明の正極材料は、図1で示されているように、Cuの比によるもののCuOが単独のピークで観察され、正極材料中にCuOが混在して特徴的な構造を有している。また、図2のように、Cuの混合割合が少量であっても顕著な影響が観測されることから、Liイオンを脱離および挿入する従来の正極材料とは異なるプロセスにて充放電がなされているものと考えられる。このような現象はこれまで報告されておらず、当該正極材料の独自の現象であり、従来の正極材料との顕著な差異であるといえる。

20

【0064】

なお、本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0065】

本発明について、実施例および比較例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。なお、以下の実施例および比較例における二次電池の電気容量は次のようにして評価した。

30

【実施例1】

【0066】

すべての試料 $\text{Li}_{4/3-2x/3}\text{Cu}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ (X は $1/100$ 、 $1/20$ 、 $1/10$ 、 $1/5$ 、 $1/4$ 、 $1/3$ 、 $5/12$ 、 $1/2$)は、共沈法を用いて合成した(1.0g/batch)。出発物質は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社、純度95.0%)と $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社、純度>99.0%)とを用いた。化学量論量の出発物質を秤量し、蒸留水200mlに溶解させ、溶液を攪拌しながら1M LiOH水溶液100mlを徐々に滴下し、Cu-Mnを共沈させた。共沈物を大気中で24時間攪拌した後、吸引ろ過により共沈物を回収し、72℃で一晩(12時間)乾燥した。乾燥した共沈物を5%過剰量の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社、純度98.0-102.0%)を乳鉢と乳棒を使用し10分間混合した後、メノウ乳鉢でさらに15分間混合して混合物を得た。上記混合物をペレット状に加圧成型し、470℃、6時間、大気中で仮焼した。仮焼物を粉碎し、再度ペレット状に加圧して成形物を成形した後、成形物を700℃、12時間、酸素気流中(10-20cc/min)で本焼し、正極材料を得た。

40

【0067】

得られた正極材料を使用して、コイン型の二次電池を製造した。正極(14mm)は正極材料55wt%、アセチレンブラック(電気化学工業株式会社)20wt%、PVDF(株式会社クレハ)25wt%から作製し、負極(14mm)にリチウム金属(厚さ0.2mm、本城金属株式会社

50

)、セパレータ(15mm)にGLASS MICROFIBER FILTERS (Whatman inc.) を使用した。また、電解液は1M LiClO₄/PC:DMC (1:1 v/v%) を使用した。

【0068】

電池特性はコイン型セル(2032型)を使用し、1.5V~4.8V間で電流密度13.65mA/g で定電流充電放電測定(HJ-SD8、北斗電工株式会社)を行い評価した。正極材料のX線回折法にて測定した結果を図1に示す。また、xが0.5(1/2)、0.01(1/100)の正極材料を使用した二次電池に係る充電放電測定結果を図2に示す。

【0069】

〔比較例1〕

出発物質としてCuSO₄・5H₂O を用いなかった以外は、実施例1と同様の手順にて正極材料(Li₂MnO₃)を得た。その後、実施例1と同様に、得られた正極材料を使用して二次電池を製造した。結果を図2に示す。

10

【0070】

〔比較例2〕

実施例1において、出発物質であるCuSO₄・5H₂O をNi(NO₃)₂・6H₂Oに変更し、得られる正極材料がLiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂となる化学量論量にてNi(NO₃)₂・6H₂Oを秤量し、蒸留水200ml に溶解させ、仮焼工程を大気下600 にて6時間、本焼工程を大気下900 にて24時間行うことによって正極材料を得た。その後、実施例1と同様に、得られた正極材料を使用して二次電池を製造した。結果を図2に示す。

20

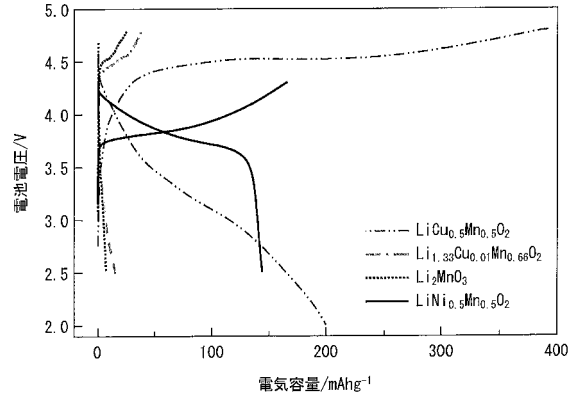
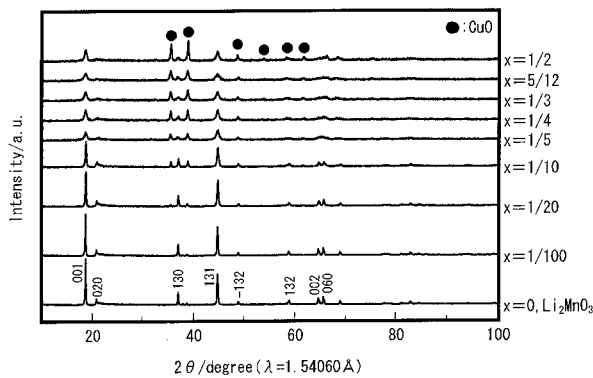
【産業上の利用可能性】

【0071】

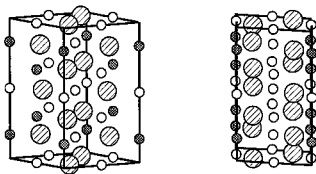
本発明に係る正極材料は二次電池の材料として利用可能であるため、二次電池に関するあらゆる分野において利用可能である。

【図1】

【図2】



- : O²⁻
- : Li⁺
- : Mn⁴⁺



Li₂MnO₃の構造