

(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2007-257885

(P2007-257885A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	5HO50
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-77489 (P2006-77489)	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成18年3月20日 (2006.3.20)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649 弁理士 宇谷 勝幸
		(72) 発明者	伊藤 孝憲 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	長山 森 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質リチウムイオン電池用正極材料およびこれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】高温での高出力充放電による内部抵抗の上昇を抑制することができ、低抵抗を維持できる非水電解質リチウムイオン電池用正極材料を提供する。

【解決手段】リチウムニッケルマンガン酸化物を正極活物質に用いてなる正極材料であって、前記リチウムニッケルマンガン酸化物において、Li層の一部がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素によって置換されており、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とする正極材料。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムニッケルマンガン酸化物を正極活物質に用いてなる正極材料であって、前記リチウムニッケルマンガン酸化物において、Li層の一部がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素(D)によって置換されており、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とする正極材料。

【請求項 2】

一般式(I)で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物を正極活物質に用いてなる正極材料であって、

Liの含有量が0.5 x 1.0のときの前記結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とする正極材料で、

【化 1】



式中、Dは、アルカリ金属(但し、リチウムは除く)、アルカリ土類金属(ベリリウム、マグネシウムを含む)から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。

Mは、遷移金属(但し、ニッケル、マンガン、コバルトを除く)、アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。

Aは、カルコゲン元素(但し、酸素は除く)、窒素、リン、およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。

x、y、z、a、b、c、d、eについては、充放電前の初期状態において、

$$0.5 < x < 1.0、$$

$$0.3 < y < 0.7、$$

$$0.3 < z < 0.7、$$

$$0.0 < a < 0.4、$$

$$0 < b < 0.2、$$

$$1.8 < c < 2.4、$$

$$0 < d < 0.2、$$

$$0 < e < 0.2、$$

$$0 < (x + e) < 1.2 \text{ を示す。}$$

【請求項 3】

前記Dが、Naおよび/またはMgであることを特徴とする請求項1または2に記載の正極材料。

【請求項 4】

前記置換体Dが存在しないLi層(空間群R-3mの(0 0 1/6)座標)が、50%超存在することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の正極材料。

【請求項 5】

前記DがMgの場合、Aが窒素および/またはリンであり、0.03 d 0.2であることを特徴とする請求項2~4のいずれか1項に記載の正極材料。

【請求項 6】

前記一般式(I)のリチウムニッケルマンガン酸化物において、原料としてニッケル、マンガンを含む1次粒子内に含んだ水酸化物を用いることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の正極材料。

【請求項 7】

前記一般式(I)のリチウムニッケルマンガン酸化物において、Mg置換の原料として、Mg窒素化合物を用いることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の正極材料。

【請求項 8】

請求項1~7のいずれか1項に記載の正極材料を用いてなることを特徴とする非水電解質リチウムイオン電池。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質にリチウムニッケルマンガン酸化物を用いてなる非水電解質リチウムイオン電池用正極材料およびこれを用いた非水電解質リチウムイオン電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この非水電解質リチウムイオン二次電池は、携帯機器の軽量・薄型化が進むに連れ、電池自体の薄型化も必要となり、最近ではラミネートフィルムを外装材として用いる薄型電池の開発も進んでいる。こうしたなか、正極活物質にリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、負極活物質に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解質にリチウム塩を溶解した有機溶媒やポリマー電解質を用いたラミネートタイプの薄型電池が実用化されつつある。

10

【0003】

さらに、近年、携帯機器の多機能化・高性能化に伴い、機器の消費電力は高まりつつあり、その電源となる電池に対して、高容量化の要求が一層強くなってきた。そこで、従来のリチウムコバルト酸化物に比べて、高容量化が期待できるリチウムニッケルマンガン酸化物の開発が進んでいる。

20

【0004】

こうした用途とは別に、近年、環境保護運動の高まりを背景として電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HEV)、燃料電池車 (FCV) の導入を促進すべく、これらのモータ駆動用電源やハイブリッド用補助電源等の開発が行われている。こうした用途にも、繰り返し充放電可能な非水電解質リチウムイオン二次電池が使用されている。EV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途では、単一の大型電池は事実上作れず、複数個の電池を直列に接続して構成した組電池を使用することが一般的である。しかしながら、このような組電池にあっても車載スペースが限られていることから、該組電池を構成する一個の電池として、小型・軽量化を図るべくラミネートタイプの薄型の非水電解質リチウムイオン電池 (薄型ラミネート電池) を用いる

30

【0005】

こうした高出力及び高エネルギー密度が要求される用途での薄型ラミネート電池でも、同様に、電池の外装容器を金属製シート材料に変えた電池となっている。具体的には、容器内外で水蒸気及び酸素等の気体の交換が行われないうアルミニウム箔等の金属薄膜と、該金属薄膜を物理的に保護するポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム及びアイオノマー等の熱融着性樹脂フィルムを重ね合わせて多層化したラミネートシートが用いられている。この薄型ラミネート電池の外装容器は平面視で矩形状をなし、所定の薄型をなしている。外装容器に板状の正極および負極を挿入し、液状の非水電解質を封入することで電池となしている。

40

【0006】

このような薄型ラミネート電池は、個々に金属製の外装容器を持たないため軽量であり、過充電等により容器内の圧力が高圧となり破裂に至った場合でも、金属容器に比べて衝撃が少ない。そのため、EV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途においても好適である。

【0007】

更に、こうしたEV、HEV、FCVのモータ駆動等のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途に用いられる薄型ラミネート電池においても、上述した携帯機器向けの場合と同様に、その電源となる電池に対して、高容量化の要求が一層強くなってきた。また、自動車用としては安全性が極めて重要な評価項目となる。そのため、従来のリチ

50

ウムコバルト酸化物に比べて、高容量化、高安全性が期待できるリチウムニッケルマンガ
ン酸化物の開発が進んでいる。

【0008】

ところが、このリチウムニッケルマンガ
ン酸化物を正極活物質として含有する正極材料
を用いてなるリチウムイオン電池においては、高温（45 以上）でのサイクル耐久にお
いて、充放電による結晶構造の変化により、結晶がひずみ、1次粒子間に亀裂を生じ、抵
抗が上昇するとの問題がある。

【0009】

高温で安定に充放電を行うために、特許文献1には、遷移金属の元素置換を行っている

10

【特許文献1】特開2005-38629号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に記載の方法は、遷移金属を置換することによって、容
量低下、抵抗上昇などによってHEV用としては出力が低下するという問題があった。

【0011】

そこで、本発明は、上記の従来技術の課題に着目されたものであり、高温での高出力充
放電による内部抵抗の上昇を抑制することができ、低抵抗を維持できる非水電解質リチウ
ムイオン電池用正極材料およびこれを用いた電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、正極活物質に用いられるリチウムニッケルマンガ
ン酸化物のLi層(Li
のサイト)の一部をアルカリ金属(Naなど)、アルカリ土類金属(Mgなど)によって
置換することで、充放電による構造変化を抑制することができることを見出した。これによ
り、更に高温での高出力のサイクル充放電による内部抵抗上昇を抑制できることを見出し
、本発明を完成させた。

【0013】

すなわち、本発明は、リチウムニッケルマンガ
ン酸化物を正極活物質に用いてなる正極
材料であって、前記リチウムニッケルマンガ
ン酸化物において、Li層の一部がアルカリ
金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素(D)によって置換されて
おり、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とする正極材料により上記目的
を達成することができる。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明の非水電解質リチウムイオン電池用正極材料によれば、正極活物質であるリチウ
ムニッケルマンガ
ン酸化物中のLi層の一部をアルカリ金属(Naなど)やアルカリ土類
金属(Mgなど)に置換することによって、置換した部分はLiの充放電に関与しないの
で、構造変化を起こさない。よって、充放電による結晶構造は六方晶から斜方晶への変化
を抑制することができる。充放電による構造変化が抑制されるために、結晶が歪まずに、
1次粒子間の接触が保たれ、サイクル充放電による抵抗上昇が抑制される。また、+2価
のアルカリ土類金属(Mgなど)で置換することによって、Mnの価数が下がり、電子伝
導性が低下するが、酸素を-3価イオンの元素(窒素、リン)に置換することによって、
もとの導電性を保つことができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の正極材料は、正極活物質にリチウムニッケルマンガ
ン酸化物を用いてなる正極
材料であって、前記リチウムニッケルマンガ
ン酸化物においてLi層の一部がアルカリ金
属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素(単に元素Dとも略記する)
によって置換されており、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とするもの

50

である。

【0016】

本発明の正極材料に用いることのできるリチウムニッケルマンガン酸化物は、特に制限されるべきものではなく、従来公知のリチウムニッケルマンガン酸化物を用いることができる。これらリチウムニッケルマンガン酸化物においては、後述する元素Dの置換方法等を利用してLi層の一部をD元素に置換することで、所望の結晶構造を有する酸化物が得られるものである。これらリチウムニッケルマンガン酸化物には、上記したようにリチウム、ニッケルおよびマンガンの主成分とし、更にLi層の一部に元素Dを有するリチウムニッケルマンガン系複合酸化物などが含まれるものである(図2A参照のこと)。リチウムニッケルマンガン酸化物としては、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ のLi層の一部をD元素に置換されてなるもの、ニッケル、マンガンの一部を他の遷移金属等の元素により置換したもの、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Co}_{x+y}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$)において、更にLi層の一部をD元素に置換されてなるもの、あるいは、下記一般式(I)；

10

【0017】

【化1】



【0018】

(式中、Dは、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Mは、遷移金属、アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Aは、カルコゲン元素、窒素、リン、およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。x、y、z、a、b、c、d、eについては、

20

$$0.5 \leq x \leq 1.0、$$

$$0.3 \leq y \leq 0.7、$$

$$0.3 \leq z \leq 0.7、$$

$$0.0 \leq a \leq 0.4、$$

$$0 \leq b \leq 0.2、$$

$$1.8 \leq c \leq 2.4、$$

$$0 \leq d \leq 0.2、$$

$$0 < e \leq 0.2、$$

30

$0 < (x + e) \leq 1.2$ を示す。)で表されるリチウムニッケルマンガン系複合酸化物等が使用できるが、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。これらリチウムニッケルマンガン酸化物、特に一般式(I)の組成は、例えば、ICP(誘導結合プラズマ)分析、原子吸光法、蛍光エックス線法、パーティクルアナライザー、質量分析により測定することができる。

【0019】

本発明では、上記したようなLi層の一部がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素(D)によって置換されてなるリチウムニッケルマンガン酸化物において、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とするものである。

40

【0020】

好ましくは、一般式(I)

【0021】

【化2】



【0022】

(式中、Dは、アルカリ金属(但し、Liは除く)、アルカリ土類金属(Be、Mgを含む)から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Mは、遷移金属(但し、Ni、Mn、Coを除く)、アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Aは、カルコゲン

50

元素（但し、Oは除く）、窒素、リン、およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。x、y、z、a、b、c、d、eについては、

$$0.5 \leq x \leq 1.0、$$

$$0 \leq y \leq 0.7、$$

$$0 \leq z \leq 0.7、$$

$$0 \leq a \leq 0.4、$$

$$0 \leq b \leq 0.2、$$

$$1.8 \leq c \leq 2.4、$$

$$0 \leq d \leq 0.2、$$

$$0 < e \leq 0.2、$$

$$0 < (x + e) \leq 1.2$$

を以て表されるリチウムニッケルマンガン酸化物を正極活物質に用いてなる正極材料であって、Liの含有量が0.5 ≤ x ≤ 1.0のときの該リチウムニッケルマンガン酸化物において、結晶の空間群の対称性がR-3mであって、特に充放電によってLiの含有量が0.5 ≤ x ≤ 1.0の範囲で変化する際にも、結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とするものである。

10

【0023】

上記元素Dないし式中のDは、リチウムニッケルマンガン酸化物のLi層（Liのサイト）に置換する元素（置換体）であって、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。Li層（Liのサイト）の一部を当該置換体Dで置換することで、置換した部分はLiの充放電に関与しないので、充放電による構造変化を抑制することができるものである。置換体Dとして好ましくは、Naおよび/またはMgである。置換体DにNaを用いる場合には、イオン半径が比較的Liに近いほか、1価イオンの元素であるため、Mg等の2価イオンの元素に比べてLi層（Liのサイト）に置換させやすいものである。また原料に安価な水酸化ナトリウム等を用いることができる点で優れている。置換体DにMgを用いる場合には、少ない置換量で効果が得られ、活物質の軽量化の点で優れている。

20

【0024】

上記アルカリ金属は、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）、フランシウム（Fr）をいうが、ここでは、Liを除いた、Na、K、Rb、Cs、Frをいうものとする。また、アルカリ土類金属は、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、ラジウム（Ra）をいうが、ここでは、さらにベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）を加えたものをいうものとする。

30

【0025】

また、上記置換体Dが存在しないLi層（空間群R-3mの(0 0 1/6)座標）が、50%超～100%未満、好ましくは60～95%、より好ましくは66～90%存在することが望ましい。これにより、高温での高出力充放電による内部抵抗の上昇を抑制することができ、低抵抗を維持できることはもとより、更に初期抵抗比率（定義は、後述する実施例に規定した）についても低く抑えることができる点で優れている（本願実施例5、10、15と比較例2～4、7～9、12～14を対比参照のこと）。また、置換体Dが存在しないLi層がある程度あった方（図2A参照）が、言い換えれば、置換体Dが特定のLi層に多数かたまって存在する方が、置換体Dが各Li層にある程度均一に分布して存在するもの（図2B参照）よりも、LiがLi層から抜けやすく、充放電時の電極反応が進行しやすい点で優れている。

40

【0026】

上記式中のMは、リチウムニッケルマンガン酸化物のニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）のサイトに置換する元素（置換体）であって、遷移金属、アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。リチウムニッケルマンガン酸化物のNi、Mn、Coのサイトの一部を該置換体Mで置換することで、置換体Dとの相乗効果により高温でも容量低下や抵抗上昇などを生じることなく安定に充放電を行うことができる

50

ほか、不純物元素の導入による結晶構造の安定化により、充放電においても結晶構造が壊れにくい状態にすることができる点で優れている。

【0027】

上記遷移金属は、周期律表の3～12族に属する元素をいうが、ここでは、一般式(I)のリチウムニッケルマンガン酸化物の当該Ni、Mn、Coのサイト(例えば、Niサイトないしは当該Niサイトに入っているMn、Coのサイト)を構成している遷移金属であるNi、Mn、Coは含めないものとする。好ましくはZn、Cu、Fe、Cr、V、Ti、Zr、Nb、Moである。

【0028】

上記式中のAは、リチウムニッケルマンガン酸化物の酸素(O)のサイトに置換する元素(置換体)であって、カルコゲン元素(16族の元素、但し酸素は除く。)、窒素、リン、およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。リチウムニッケルマンガン酸化物の酸素(O)のサイトの一部を該置換体Aで置換することで、従来酸素のみで構成されていた結晶構造よりもより安定な構造を作ることができる。さらに、Li層の一部を上記D置換体として+2価のMg等で置換する場合、Mnの価数が下がり、電子伝導性が低下するので、当該酸素を-3価イオンのA置換体(例えば、窒素、リン等)で置換することによって、従来の導電性を保つことができる。かかる観点から、A置換体としては、窒素、リンが好ましい。

【0029】

上記カルコゲン元素は、酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、ポロニウム(Po)をいうが、ここでは、Oを除いた、S、Se、Te、Poをいうものとする。

【0030】

上記ハロゲン元素は、17族元素のフッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)、アスタチン(At)をいう。

【0031】

上記式中のxは、リチウムニッケルマンガン酸化物中のLi含有量を示すものであり、 $0.5 < x < 1.0$ 、好ましくは $0.66 < x < 0.9$ である。Li含有量xが1.0を超える場合には、そもそも添加するアルカリ金属、アルカリ土類金属のサイトがなくなってしまうほか、結晶構造が不安定化したり、これを使用したリチウム二次電池の電池容量低下を招く恐れがある。また、下限は特に制限されるものではないが、実質的には0.5を切るような活物質の場合、容量も半分以下となってしまうために、活物質としての有効性がほとんどなくなる。

【0032】

上記式中のyは、リチウムニッケルマンガン酸化物中のNi含有量を示すものであり、 $0.3 < y < 0.7$ 、好ましくは $0.33 < y < 0.67$ である。Ni含有量yが0.3未満の場合には、容量が低下するほか、結晶構造が不安定化したり、高容量化、高安全性の要求に十分満足させるのが困難となるおそれがある。また、Ni含有量yが0.7を超える場合には、熱安定性が悪くなるほか、結晶構造が不安定化し、高温での高出力充放電による内部抵抗を抑制させるのが困難となるおそれがある。

【0033】

上記式中のzは、リチウムニッケルマンガン酸化物中のMn含有量を示すものであり、 $0.3 < z < 0.7$ 、好ましくは $0.33 < z < 0.55$ である。Mn含有量zが0.3未満の場合には、熱安定性が悪くなるほか、高容量化、高安全性の要求に十分満足させるのが困難となるおそれがある。また、Mn含有量zが0.7を超える場合には、結晶構造としてR-3mを保つことが困難である。

【0034】

上記式中のaは、リチウムニッケルマンガン酸化物中のCo含有量を示すものであり、 $0.0 < a < 0.4$ 、好ましくは $0.1 < a < 0.35$ である。リチウムニッケルマンガン酸化物に、Coを含有させることにより容量劣化が抑制できる。Co含有量aの下限は

特に規定されないが、Co含有量aが0.4を超える場合には、原料コストの上昇とともに熱安定性も悪くなる。

【0035】

上記式中のbは、リチウムニッケルマンガン酸化物中の遷移金属、アルミニウムからなる置換体Mの含有量を示すものであり、 $0 < b < 0.2$ 、好ましくは $0.01 < b < 0.1$ である。リチウムニッケルマンガン酸化物に、置換体Mが含まれることにより、置換体Dとの相乗効果により高温でも容量劣化や抵抗上昇などを生じることなく安定に充放電を行うことができる。置換体Mの含有量bが0.2を超える場合には、電池容量や出力の低下を引き起こす。また、置換体Mは任意成分であり、特に含有している必要はないことから、下限は特に制限されるものではない。置換体Mが含まれる場合には、置換体Mによる作用効果を有効に発揮し得る程度まで置換されているのが望ましい。かかる観点から、置換体Mの含有量bは、0.01以上であるのが望ましい。

10

【0036】

上記式中のcは、リチウムニッケルマンガン酸化物中の置換体Aが未置換状態の酸素の含有量を示すものであり、 $1.8 < c < 2.4$ 、好ましくは $2.0 < c < 2.2$ である。当該酸素の含有量cが1.8未満の場合には、酸素数が少ないために構造が安定しない。また、当該酸素の含有量cが2.4を超える場合には、遷移金属の酸化数が高くなりすぎ熱的に不安定である。

【0037】

上記式中のdは、リチウムニッケルマンガン酸化物中の置換体Aの含有量を示すものであり、 $0 < d < 0.2$ 、好ましくは $0.05 < d < 0.1$ である。特に、リチウムニッケルマンガン酸化物の表面近傍領域の酸素サイトに、上記含有量dの範囲で-3価イオンの置換体Aを導入することで、表面近傍領域のMnの平均価数を3.2価以上にする方策の一つとして有効利用することができる。これにより表面から電解液へのMn溶出を抑制することができる。また高出力を維持し、高出力のサイクル充放電による内部抵抗上昇を抑制することができる。当該置換体Aの含有量dが0.2を超える場合には、構造が不安定化するので合成が困難である。また、置換体Aは任意成分であり、特に含有している必要はないことから、下限は特に制限されるものではない。置換体Aが含まれる場合には、置換体Aによる作用効果を有効に発揮し得る程度まで置換されているのが望ましい。かかる観点から、置換体Aの含有量dは、0.03以上であるのが望ましい。

20

30

【0038】

上記式中のeは、リチウムニッケルマンガン酸化物中のアルカリ金属、アルカリ土類金属からなる置換体Dの含有量を示すものであり、 $0 < e < 0.2$ 、好ましくは $0.05 < e < 0.15$ である。リチウムニッケルマンガン酸化物において、Li層(Liのサイト)の一部を当該置換体Dで置換することで、置換した部分はLiの充放電に関与しないので、高温(45以上)でのサイクル耐久充放電による、結晶構造の六方晶から斜方晶への構造変化を抑制することができる。言い換えれば、高温でのサイクル耐久充放電によって、Liの含有量が $0.5 < x < 1.0$ に低下したときのリチウムニッケルマンガン酸化物においても、結晶の空間群の対称性をR-3mに保持することができるものである。このように、本発明では高温でのサイクル耐久充放電においても結晶が歪まずに、1次粒子間の接触が保たれ、Mnなどの溶出を防止することができ、抵抗上昇を抑制することができるものである。当該置換体Dの含有量eが0.2を超える場合には、リチウム組成比が低下し、容量が下がるほか、合成が困難である(表1、2の注記参照のこと。)。また、下限は特に制限されるものではなく、置換体Dを必須成分として含有していればよいが、置換体Dの含有量eが0.05以上である場合には、構造を保つ機能が十分発現される点で優れている。

40

【0039】

上記式中のxとeの合計が、 $0.7 < (x + e) < 1.2$ 、好ましくは $0.9 < (x + e) < 1.1$ の関係を満足するものである。Li層(Liのサイト)を構成するLiと置換体Dの合計含有量(x + e)が1.2を超える場合には、Liサイトに入りきれずに合

50

成が困難である。また、下限は少なくとも0.7以上であり、これを下回ると合成が困難であるが、これらの合計含有量($x + e$)が0.9以上である場合には、より合成が容易であり電極活物質としての性能も期待できる。

【0040】

また、上記一般式(I)において、前記DがMgの場合、Aが窒素および/またはリンであり、 $0.03 < d < 0.2$ であることが望ましい。これは、上述したように、Li層に+2価のMgを置換することによって、Mnの価数が下がり、電子伝導性が低下するので、O(酸素)を-3価イオンの元素A(窒素、リン)に置換することによって、導電性を保つことができる。この際、-3価イオンの元素Aである窒素および/またはリンの含有量dを $0.03 < d < 0.2$ とすることで、Mnの溶出が抑えられ、結晶が歪まずに1次粒子間の接触が保たれ、サイクル充放電による抵抗上昇が抑制される(表3、4の実施例11~18、比較例10~11、15~16の抵抗比率1、Mn溶出量等を対比参照のこと。)

10

【0041】

本発明では、充放電の操作を行った際にLiの含有量が $0.5 < x < 1.0$ のときの一般式(I)で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物における結晶の空間群の対称性がR-3mであることを特徴とするものである。かかる要件を満足することにより、リチウムニッケルマンガン酸化物中のLi層の一部に置換されたNa、Mg部分が、Liの充放電に関与することなく、構造変化を起こさない結晶構造(晶系)を保持することができる。一方、Liの含有量が $0.5 < x < 1.0$ の範囲にあるとき(即ち、充放電によりLi含有量を $0.5 < x < 1.0$ に調整したとき)の結晶の空間群の対称性がR-3mを取りえない場合、即ち、後述する比較例1、6、10、11、16、17に示すようにC2/CとR-3mとの混相が存在する場合には、充放電による結晶構造は六方晶から斜方晶への変化を抑制することが困難となる。その結果、結晶がひずみ、Mnの溶出量を招くことにもなり、また1次粒子間に亀裂を生じ、サイクル充放電による内部抵抗(表1の抵抗比率参考)が上昇することにもなる(表1の比較例1と実施例1の抵抗比率1、Mn溶出量等を対比参照のこと。)

20

【0042】

即ち、本発明では、Liの含有量が $0.5 < x < 1.0$ のとき、一般式(I)で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物における結晶の空間群の対称性がR-3mであり、他の結晶構造(結晶の空間群の対称性)は存在しないものをいう(後述する表1~4参照のこと。)

30

【0043】

Li含有量が上記範囲にあるときの一般式(I)で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物における結晶構造(結晶の空間群の対称性)は、粉末X線回折装置(粉末XRD)により確認することができる。

【0044】

本発明では、正極活物質に高容量化、高安全化が期待できる上記リチウムニッケルマンガン酸化物を用いることを特徴とするものであるが、さらに、リチウムニッケルマンガン酸化物以外に本発明の作用効果を損なわない範囲内で使用可能な他の正極活物質を含んでもよい。かかる他の正極活物質としては、従来公知の非水電解質リチウムイオン電池で使用される正極活物質を用いることができる。具体的には、他の正極活物質を任意で含有していてもよく、従来公知のものを用いることができる。具体的には、遷移金属とリチウムとの複合酸化物(リチウム-遷移金属複合酸化物)を好適に使用できる。例えば、 LiMn_2O_4 などのLi-Mn系複合酸化物、 LiCoO_2 などのLi-Co系複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 などのLi-Cr系複合酸化物など、 LiFeO_2 などのLi-Fe系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが併用できるなど、Li金属酸化物から選択し使用できるが、これらの材料に限定されるものではない。これらリチウム-遷移金属複合酸化物は、高容量化の点ではリチウムニッケルマンガン酸化物に及ばないものの、リチウムニッケルマンガン酸化物と同

40

50

様に反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる。この他にも、 LiFePO_4 などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などの遷移金属酸化物や硫化物； PbO_2 、 AgO 、 NiOOH などが併用できる。

【0045】

上記正極活物質のリチウムニッケルマンガン酸化物粒子の平均粒径としては、その製造方法にもよるが、正極活物質であるリチウムニッケルマンガン酸化物の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましいといえるが、本発明では、必ずしも上記範囲に制限されるものではない。なお、該リチウムニッケルマンガン酸化物が2次粒子である場合には該2次粒子を構成する1次粒子の平均粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましいといえるが、本発明では、必ずしも上記範囲に制限されるものではない。ただし、製造方法にもよるが、リチウムニッケルマンガン酸化物が凝集、塊状などにより2次粒子化したものでなくとも良いことはいうまでもない。かかるリチウムニッケルマンガン酸化物粒子の粒径および1次粒子の粒径は、例えば、走査電子顕微鏡（SEM）観察、透過電子顕微鏡（TEM）観察により測定することができる。

10

【0046】

リチウムニッケルマンガン酸化物へのD元素（例えば、Na、Mg等）の置換方法（正極活物質の製造方法）としては、特に制限されるものではなく、従来公知の各種の複合酸化物の製造技術を適用することができる。例えば、共沈前の原材料としてリチウムニッケルマンガン酸化物の原材料にD元素を含有する化合物を混入させ、共沈させて、熱分解させ、焼成する（アニールを含む）ことにより、リチウムニッケルマンガン酸化物のLi層の一部をD元素に置換することができる。

20

【0047】

上記D元素を含有する化合物としては、D元素を1次粒子内に含んだ水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウムなどを用いることが望ましい。共沈法などの水溶液系での合成が容易になるためである。

【0048】

また、Mg置換の原料（の1種）として、マグネシウム窒素化合物、マグネシウムリン化合物を用いることにより、Li層をMgで置換すると共に、酸素を窒素、リン等のA元素で置換することができ、良好な導電性を保持することができる。例えば、共沈前の原材料として水酸化リチウム水和物と、Ni、Mn、Coを含んだ水酸化ニッケルに水酸化マグネシウム、硝酸マグネシウムを混入させ、共沈させて、熱分解させ、焼成する（アニールを含む）。これにより、リチウムニッケルマンガン酸化物のLi層の一部をMgで置換し、酸素の一部を窒素で置換することができる。ただし、かかる製造方法に何ら制限されるものではない。

30

【0049】

上記マグネシウム窒素化合物としては、例えば、硝酸マグネシウム、亜硝酸マグネシウムなどが挙げられる。上記マグネシウムリン化合物としては、例えば、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウムなどが挙げられる。ただし、本発明は、これらに何ら制限されるものではない。

40

【0050】

上記した、原材料にD元素を含有する化合物を混入させ（混入工程）、共沈させて（共沈工程）、熱分解させ（熱分解工程）、焼成する（焼成工程；アニールを含む）までの各処理（工程）条件に関しては、後述する各実施例に具体例を示している。より一般的な条件を以下に簡単に説明するが、本発明は、これらの範囲に何ら制限されるものではない。

【0051】

（混入工程）

原材料の水酸化リチウム水和物と、マンガン、コバルト、更に必要に応じて一般式（I

50

)に示す元素Mを含んだ水酸化ニッケルを、所望のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成となるように純水に溶解させる。この過程で、更に所望のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成になるように、ナトリウム、マグネシウム等の元素D、窒素、リン等の元素Aを含む化合物を混合する。

【0052】

(共沈工程)(混入工程から共沈が開始するので以下のような手順(形)になる。)

ここで、混入開始後に生成した沈殿を0.1~24時間放置し熟成した後、純水、エタノール等で濾過、洗浄し、共沈物を得る。

【0053】

(熱分解工程)

共沈物を0.1~20 /分の昇温速度にて120~300 の間まで昇温し、その温度範囲、好ましくは当該温度範囲内の一定温度で、空気中ないし不活性雰囲気下、1~24時間熱分解する。該熱分解の温度によって2次粒子の空隙率がコントロールできる。

【0054】

(焼成工程)

上記熱分解の温度から0.1~20 /分の昇温速度にて500~1000 の範囲まで昇温し、その温度範囲、好ましくは当該温度範囲内の一定温度で、酸素雰囲気中、均質化を行いながら1~100時間焼成する。焼成後、上記焼成温度から0.1~20 /分の降温速度にて300~700 の範囲まで降温し、その温度範囲、好ましくは当該温度範囲内の一定温度で、空気中ないし酸素雰囲気下、0~100時間、アニールを行うことで、所望のリチウムニッケルマンガン酸化物を作製することができるものである。本工程において、リチウムニッケルマンガン酸化物の粒子が成長する。

【0055】

また、前記置換体Dが存在しないLi層(空間群R-3mの(001/6)座標)の比率(%)は、アニール温度を調節することにより変化させることができる。例えば、置換体Dが存在しないLi層(空間群R-3mの(001/6)座標)の比率は、アニール温度800 で16%、700 で33%、600 で50%、500 で66%といった具合である。ただし、上記値は、あくまで実施例に示す一般式(I)の組成の場合の例(代表例)であり、当該一般式(I)の組成を変えることにより、置換体Dが存在しないLi層の比率も若干変動する。そのため、予備実験などを通じて、使用する一般式(I)の組成における、最適な置換体Dが存在しないLi層の比率となるアニール温度を確認しておくのが望ましい。

【0056】

金属元素の定量方法としてはICP(誘導イオンプラズマ法)、非金属、金属元素の定量法としてはTOF-MASS(飛行時間型質量分析法)、TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析法)などを用いることができる。

【0057】

本発明の正極材料に用いることのできる他の構成成分としては、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩(リチウム塩)、高分子ゲルないし固体電解質(ホストポリマー、電解液など)などが含まれ得る。電池電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助剤などが含まれていればよく、高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電池電解質層に溶液電解質を用いる場合にも、正極材料には高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくてもよい。

【0058】

上記導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボンファイバー(VGCF)等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0059】

10

20

30

40

50

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0060】

上記高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、従来公知の非水電解質リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0061】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質支持塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるものである。例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質支持塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0062】

イオン導伝性を有する固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

【0063】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

【0064】

上記イオン伝導性を高めるための電解質支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0065】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2：98～90：10の範囲である。すなわち、本発明では、特にLiNi酸化物からのラジカル酸素の放出により、電解液が分解されるのを抑制する観点から、非水電解質のなかでも、とりわけ電解液を用いる溶液電解質ないし高分子ゲル電解質に対して効果的に作用するものである。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）に関しては、電解液の分解による電池の膨れ対策目的で電解液量を制限する必要がなく、電池特性を優先することができるものである。

【0066】

次に、本発明に係る非水電解質リチウムイオン電池用正極材料は、非水電解質リチウム

イオン電池に幅広く適用できるものである。

【0067】

即ち、本発明の正極材料を適用し得る電池としては、高容量化が期待できるリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた非水電解質リチウムイオン電池である。特に高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用等として好適に利用できるほか、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池にも十分に適用可能である。したがって、以下の説明では、本発明の正極材料を用いてなる非水電解質リチウムイオン二次電池につき説明するが、これらに何ら制限されるべきものではない。

【0068】

[集電体]

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス(SUS)箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれら金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電氣的に接続していれば良い。また、正極集電体及び負極集電体には、平板(箔)のほか、ラスプレート、すなわちプレートに切目を入れたものをエキスパンドすることにより網目空間が形成されるプレートにより構成されているものを用いることもできる。

【0069】

集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1~100 μ m程度である。

【0070】

[正極活物質層]

ここで、正極活物質層の構成材料としては、本発明の正極材料を用いることを特徴とするものであり、既に説明した通りであるので、ここでの説明は省略する。

【0071】

正極活物質層の厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の厚さは1~500 μ m程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、本発明の正極材料の持つ機能を有効に発現するには、特に4~60 μ mの範囲とするのが望ましい。

【0072】

[負極活物質層]

負極活物質層の構成材料としては、負極材料を用いるものであればよい。この負極材料に関しては、負極活物質を含むものであればよい。この他にも、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩(リチウム塩)、高分子ゲルないし固体電解質(ホストポリマー、電解液など)などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0073】

負極活物質としては、従来公知の溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、アモルファスカーボン、コークスおよびメソフェーズピッチ系炭素繊維、グラファイト、非晶質炭素であるハードカーボンなどの炭素材料から選ばれてなる少なくとも1種を主材料とする負極活物質を用いることが望ましいが、特に限定されない。この他にも金属酸化物(特に遷移金属酸化物、

10

20

30

40

50

具体的にはチタン酸化物)、金属(特に遷移金属、具体的にはチタン)とリチウムとの複合酸化物などを用いることもできる。

【0074】

[非水電解質層]

本発明では、その使用目的に応じて、(a)電解液を染み込ませたセパレータ、(b)高分子ゲル電解質、(c)高分子固体電解質のいずれにも適用し得るものである。

【0075】

(a)電解液を染み込ませたセパレータ

セパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項の高分子ゲル電解質に含まれる電解液(電解質塩および可塑剤)と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略するが、電解液の好適な1例を示せば、電解質として、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_5 、 LiBOB 、 LiCF_3SO_3 および $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の少なくとも1種類を用い、溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランおよびγ-ブチラクトンよりなるエーテル類から少なくとも1種類を用い、前記電解質を前記溶媒に溶解させることにより、電解質の濃度が0.5~2モル/リットルに調整されているものであるが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものではない。

10

20

【0076】

上記セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができるものであり、例えば、上記電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート(例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど)、不織布セパレータなどを用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質(電解液)との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。

【0077】

上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータなどの多孔性シートの材質としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミドなどが挙げられる。

30

【0078】

不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを用いることができ、使用目的(電解質層に要求される機械強度など)に応じて、単独または混合して用いる。

【0079】

また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性を得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。すなわち、あまり不織布のかさ密度が大きすぎると、電解質層中の非電解質材料が占める割合が大きくなりすぎ、電解質層におけるイオン伝導度などを損なうおそれがあるためである。

40

【0080】

上記セパレータ(不織布セパレータを含む)の厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできないが、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、5~200μmであることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることで、保持性、抵抗が増大するのを抑制することができる。また、セパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパ

50

レータを用いることが望ましい。

【0081】

上記セパレータ（ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）の微細孔の径は、最大で1 μm以下（通常、数十nm程度の孔径である）であることが望ましい。セパレータの微細孔の平均径が、上記範囲にあることで熱によってセパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きるという理由から、異常時信頼性が上がり、その結果として耐熱性が向上するという効果がある。すなわち、過充電で電池温度が上昇していったとき（異常時）に、セパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きることで、電池（電極）の正極（+）から負極（-）側にLiイオンが通れなくなり、それ以上は充電できなくなる。そのため過充電できなくなり、過充電が解消する。その結果、電池の耐熱性（安全性）が向上するほか、ガスがでて電池外装材の熱融着部（シール部）が開くのを防止できる。ここでセパレータの微細孔の平均径は、セパレータを走査電子顕微鏡等で観察し、その写真をイメージアナライザ等で統計的に処理した平均径として算出される。

10

【0082】

上記セパレータ（ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）の空孔率は20～50%であることが望ましい。セパレータの空孔率が、上記範囲にあることで電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。ここでセパレータの空孔率とは、原材料レジンの密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として

20

【0083】

また不織布セパレータの空孔率は50～90%であることが好ましい。空孔率が50%未満では、電解質の保持性が悪化し、90%超では強度が不足する。

【0084】

上記セパレータへの電解液の含浸量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸させればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、真空注液法などにより注液した後、完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる

30

【0085】

（b）高分子ゲル電解質及び（c）高分子固体電解質

高分子ゲル電解質および高分子固体電解質としては、既に説明した本発明の「非水電解質リチウムイオン電池用正極材料」の項の高分子ゲル電解質および高分子固体電解質と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

【0086】

また、上記（b）では、上記（a）で説明したセパレータに高分子ゲル電解質を含浸・担持させてなるものも含まれるものとする。この場合の上記セパレータへの高分子ゲル電解質の含浸・担持量は、セパレータの保液・保持能力範囲まで含浸・担持させればよいが、当該保液・保持能力範囲を超えて含浸・担持させてもよい。これは、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層（主に高分子ゲル電解質）からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保液・保持できる範囲であれば含浸・担持可能である。該高分子ゲル電解質は、セパレータに高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩を塗布・含浸後に、加熱することで、ホストポリマーを架橋させて、セパレータに高分子ゲル電解質を含浸・担持させればよいなど、特に制限されるものではない。

40

【0087】

同様に、上記（c）でも、上記（a）で説明したセパレータに高分子固体電解質を担持させてなるものも含まれるものとする。この場合の上記セパレータへの高分子固体電解質の担持量は、セパレータの保持能力範囲まで担持させればよいが、当該保持能力範囲を超

50

えて担持させてもよい。これは、電解質層に染み出しの原因となる電解液が存在しない為、液絡のおそれがないため、該電解質層に保持できる範囲であれば担持可能である。該高分子固体電解質は、セパレータに高分子電解質の原料のホストポリマー、溶剤（主に粘度調整用溶剤）やリチウム塩を塗布・含浸後に、加熱することで、ホストポリマーを架橋させると共に溶剤を除去して、セパレータに高分子固体電解質を担持させればよいなど、特に制限されるものではない。

【0088】

なお、上記（a）～（c）の電解質層は、1つの電池の中で併用してもよい。

【0089】

また、高分子電解質は、高分子ゲル電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれるが、同一の高分子電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【0090】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、酸化還元電位の高い正極材料を使用する場合には、負極（活物質層）の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極（活物質層）の容量より少ないことが好ましい。負極（活物質層）の容量が対向する正極（活物質層）の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極（活物質層）および負極（活物質層）の容量は、正極（活物質層）および負極（活物質層）を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。ただし、負極（活物質層）の容量を対向する正極（活物質層）の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0091】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトな電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましく、電解質層の厚さは5～200μmであることが望ましい。

【0092】

[正極および負極端子板]

正極および負極端子板を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いため、これらを両側から挟み支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常0.1～2mm程度が望ましいといえる。

【0093】

正極および負極端子板の材質は、従来公知のリチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

【0094】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

【0095】

[正極および負極リード]

正極および負極リードに関しては、従来公知のリチウムイオン電池で用いられるリードと同様のものを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された

部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

【0096】

[電池外装材（電池ケース）]

リチウムイオン電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池本体である電池積層体ないし電池巻回体全体を電池外装材ないし電池ケースに収容するのが望ましい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）の両面をポリプロピレンフィルム等の絶縁体（好ましく耐熱性の絶縁体）で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。高分子-金属複合ラミネートフィルムとしては、特に制限されるべきものではなく、高分子フィルム間に金属フィルムを配置し全体を積層一体化してなる従来公知のものを使用することができる。具体例としては、例えば、高分子フィルムからなる外装保護層（ラミネート最外層）、金属フィルム層、高分子フィルムからなる熱融着層（ラミネート最内層）のように配置し全体を積層一体化してなるものが挙げられる。詳しくは、外装材に用いられる高分子-金属複合ラミネートフィルムは、上記金属フィルムの両面に、高分子フィルムとして、まず耐熱絶縁樹脂フィルムを形成し、少なくとも片面側の耐熱絶縁樹脂フィルム上に熱融着絶縁性フィルムが積層されたものである。かかるラミネートフィルムは、適当な方法にて熱融着させることにより、熱融着絶縁性フィルム部分が融着して接合し熱融着部が形成される。上記金属フィルムとしては、アルミニウムフィルム等が例示できる。また、上記絶縁性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテトラフタレートフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ナイロンフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ポリエチレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）、ポリプロピレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）等が例示できる。ただし、本発明の外装材は、これらに制限されるべきものではない。こうしたラミネートフィルムでは、超音波溶着等により熱融着絶縁性フィルムを利用して1対ないし1枚（袋状）のラミネートフィルムの熱融着による接合を、容易かつ確実に行うことができる。なお、電池の長期信頼性を最大限高めるためには、ラミネートシートの構成要素である金属フィルム同士を直接接合してもよい。金属フィルム間にある熱融着性樹脂を除去もしくは破壊して金属フィルム同士を接合するには超音波溶着を用いることができる。

10

20

30

【0097】

上述してなる本発明の非水電解質リチウムイオン電池は、バイポーラ型の非水電解質リチウムイオン電池（バイポーラ電池ともいう）であってもよいし、バイポーラ型でない非水電解質リチウムイオン電池（バイポーラ型でない電池ともいう）であってもよい。

【0098】

次に、本発明の非水電解質リチウムイオン二次電池の用途としては、例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。この場合には、本発明の非水電解質リチウムイオン電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明では、上記非水電解質リチウムイオン二次を複数個、並列接続または直列接続または並列-直列接続または直列-並列接続の少なくとも一つを用いて組電池（車両用サブモジュール）とすることができる。これにより、種々の車両用ごとの容量・電圧の要望を基本の電池の組み合わせで対応が可能になる。その結果、必要エネルギー、出力の設計選択性を容易にすることが可能になる。そのため種々の車両用ごとに異なる電池を設計、生産する必要がなく、基本となる電池の大量生産が可能となり、量産化に

40

50

よるコスト削減が可能となる。以下に、当該組電池（車両用サブモジュール）の代表的な実施形態につき、図面を用いて簡単に説明する。

【0099】

なお、組電池の他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではなく、既存のリチウムイオン二次電池を用いた組電池の構成要件と同様のものが適宜適用することができるものであり、従来公知の組電池用の構成部材および製造技術が利用できるため、ここでの説明は省略する。

【0100】

次に、上記の組電池（車両用サブモジュール）を少なくとも2以上直列、並列、または直列と並列の複合接続した複合組電池（車両用組電池）とすることで、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、新たに組電池を作製することなく、比較的安価に対応することが可能になる。すなわち、本発明の複合組電池は、組電池（本発明のバイポーラ電池ないしバイポーラ型でない電池だけで構成したもの、本発明のバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池とを組み合わせで構成したものなど）を少なくとも2以上直列、並列、または直列と並列の複合接続したことを特徴とするものであり、基準の組電池を製造し、それを組み合わせで複合組電池とすることで、組電池の仕様をチューニングできる。これにより、仕様の異なる沢山の組電池種を製造しなくてよいため、複合組電池コストを減少することができる。

【0101】

また、上記複合組電池では、これを構成する複数の組電池をそれぞれ脱着可能に接続しておくのが望ましい。このように、組電池を複数直並列接続されてなる複合組電池では、一部の電池、組電池が故障しても、その故障部分を交換するだけで修理が可能となるためである。

【0102】

また、本発明の車両は、上記組電池および/または上記複合組電池を搭載することを特徴とするものである。これにより、軽く小さい電池にすることでスペース要望の大きな車両要望に合致できる。電池のスペースを小さくすることで、車両の軽量化も達成できる。

【0103】

例えば、複合組電池を、ハイブリッドカーや電気自動車や燃料電池等の車両に搭載するには、当該車両の車体中央部の座席（シート）下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、電池を搭載する場所は、座席下に限らず、車両の床下、シートバック裏、後部トランクルームの下部でも良いし、車両前方のエンジンルームでも良い。

【0104】

なお、本発明では、複合組電池だけではなく、使用用途によっては、組電池を車両に搭載するようにしてもよいし、これら複合組電池と組電池を組み合わせで搭載するようにしてもよい。また、本発明の組電池および/または複合組電池を、例えば、駆動用電源や補助電源等として搭載することのできる車両としては、通常のハイブリッドカー（ガソリンエンジンと本発明の組電池および/または複合組電池の組み合わせ）、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド燃料電池自動車等が好ましいが、これらに制限されるものではない。

【実施例】

【0105】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例で、特に断らない場合には、「%」は、「（遷移金属原子）中のモル比の割合（mol%）」を表すものとする。

【0106】

実施例及び比較例

1. 正極の作製

水酸化リチウム水和物と、マンガン30%及びコバルト30%を含んだ水酸化ニッケル

10

20

30

40

50

とを、純水に溶解させた。この過程で、更に各実施例及び比較例のリチウムニッケルマンガノ酸化物の組成に応じて、ナトリウム、マグネシウム、窒素、リンを含む化合物を混合した。室温から300℃まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、300℃～500℃の間で8時間、熱分解を行い、850℃、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。本焼成工程において、リチウムニッケル複合酸化物の粒子が成長する。当該工程までの置換体の原材料の種類や添加量、更に本焼成後のアニール温度条件を変えて各実施例及び比較例を行った。後述する各実施例及び比較例では、当該工程につき説明するものとし、他の要件については各実施例及び比較例で全て同様であるため、以下にまとめて説明する。なお、ここで得られたリチウムニッケルマンガノ酸化物（正極活物質）粒子の平均粒径は5μmであった。

10

【0107】

得られたリチウムニッケルマンガノ酸化物（正極活物質）75質量%、導電助剤のアセチレンブラック（デンカブラック）を10質量%、バインダのポリフッ化ビニリデン（PVdFともいう）を15質量%の割合で、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMPともいう）を加えて攪拌してスラリーを調整して、これを正極集電体のアルミ箔（厚さ20μm）上にアプリケーションにて塗布して、真空乾燥機にて80℃程度で加熱乾燥した後、電極を直径15mmに打ち抜き、90℃にて高真空にて6時間乾燥した。打ち抜いた正極の活物質層の厚さは50μmであった。

【0108】

2. 負極の作製（各実施例及び比較例で全て同じものとした）

負極活物質粉末として炭素系材料のハードカーボン（スーパーP；呉羽化学工業株式会社製）を85質量%、導電助剤のアセチレンブラック（デンカブラック）を8質量%、気相成長カーボンファイバー（VGCf）を2質量%、バインダのPVdFを5質量%に、溶媒としてNMPを加えて攪拌してスラリーを調整して、アプリケーションにて、負極集電体の銅箔（厚さ20μm）の上に塗布して、真空乾燥機にて80℃程度で加熱乾燥した後、電極を直径16mmに打ち抜き、90℃にて高真空にて6時間乾燥した。打ち抜いた負極の活物質層の厚さは80μmであった。

20

【0109】

3. 電池の作製と評価

3.1：電池の作製

上記で作製した正極（詳しくは、後述する実施例1～18および比較例1～17参照のこと）及び負極（全て同じ）を用いて、それぞれの電池（ラミネートセル）を構成した。詳しくは、セパレータにはポリプロピレン系微多孔質セパレータ（微細孔の平均孔径800nm、空孔率35%、厚さ30μm）を用い、非水系電解液には1.0MのLiPF₆のPC+EC+DEC溶液（PC：EC：DEC=2：2：6（体積比））を用いて、ラミネートセルを組んだ。正負極の容量バランスは正極支配とした。

30

【0110】

3.2：電池の評価

《初期抵抗比率及び抵抗比率1の測定》

（初期充放電）

まず、ラミネートセル作製直後、初期充電として、室温にて、正極の換算で0.2C相当で上限電圧4.2Vまで定電流充電し、4.2V定電圧充電で12時間充電し、室温4.2Vにて1週間保存（エージング）した。その後、25℃で放電深度（DOD）50%に調整し、3C相当で10秒間定電流放電し、電圧降下より直流によって初期抵抗を求めた。

40

【0111】

各サンプルの初期抵抗と比較例1、6、11、16の初期抵抗から、以下に示す計算によって初期抵抗比率1～4を算出した。いずれもサンプル数は5セルで平均値を取った。

【0112】

【数 1】

初期抵抗比率 1 = 各サンプルの初期抵抗 / 比較例 1 の初期抵抗
 初期抵抗比率 2 = 各サンプルの初期抵抗 / 比較例 6 の初期抵抗
 初期抵抗比率 3 = 各サンプルの初期抵抗 / 比較例 11 の初期抵抗
 初期抵抗比率 4 = 各サンプルの初期抵抗 / 比較例 16 の初期抵抗

【0113】

(サイクル耐久試験)

次に、上記室温 4.2 V にて 1 週間保存 (エージング) 後、60 にて一ヶ月保存した後、下記に示す条件でサイクル試験を実施した。その後、25 で DOD 50% に調整し、3C 相当で 10 秒間定電流放電し、電圧降下よりサイクル試験後の抵抗を求めた。 10

【0114】

サイクル試験の条件：45 にて、1C 相当で定電流充電、上限電圧 4.2 V、休止 10 分、1C 相当で定電流放電、下限電圧 2.5 V、休止 10 分を 1 サイクルとし、500 サイクル実施した。

【0115】

各サンプルごとの初期抵抗及びサイクル試験後の抵抗から、以下に示す計算によって抵抗比率 1 を算出した。いずれもサンプル数は 5 セルで平均値を取った。

【0116】

【数 2】

抵抗比率 1 = 各サンプルのサイクル試験後の抵抗 / 初期抵抗 20

【0117】

《 Mn 溶出の測定 》

電池 (ラミネートセル) を 1C 相当で 2.5 V まで放電し、電池を解体し、負極と、セパレータを、硝酸と硫酸の混酸中で加熱した後、不溶部分を過塩素酸と硫酸の混酸中で加熱し、完全に溶解させる。この溶解液中の Mn 量を ICP (誘導結合プラズマ原子発光分析) により測定し、正極活物質 1 g 当たりの Mn 溶出量を算出した。

【0118】

《 組成及び結晶構造の確認 》 30

正極活物質として得られたリチウムニッケルマンガン酸化物の組成は、TOF-MASS により確認した。また、得られたリチウムニッケルマンガン酸化物の結晶構造は、粉末 XRD により確認した。また、晶系 (結晶の空間群の対称性) を確認する際には、充放電することによって、Li の含有量を 0.5 x 1.0 に調整して晶系確認した (表 1、3、5、7 参照) 。

【0119】

《 Na、Mg の存在する層の確認 》

粉末 X 線回折装置 (XRD) の結果を用いて、RIETAN-2000 (物材機構物質研 泉富士夫先生開発) によって、原子のサイト占有率を求めた。

【0120】

《 Na、Mg の存在しない層の比率 (%) の測定 》 40

MS Modeling 3.2 を用いて XRD データを解析し、Na、Mg の存在しない層の比率 (%) を求めた。

【0121】

具体例として、図 1 A は、実施例 1 で得られた Na の存在しない層の比率が 83% である $Li_{0.97}Na_{0.03}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の XRD データを示すグラフである。図 1 B は、実施例 5 のリチウムニッケルマンガン酸化物をアニール温度を 700 に変化させて得られた比較例 4 の Na の存在しない層の比率が 32% である $Li_{0.97}Na_{0.2}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の XRD データを示すグラフであ 50

る。これらは、それぞれ対比しやすいように並べて表している。また、図2Aは、実施例1で得られた $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の結晶構造を模式的に表した図面である。図2Bは、比較例4で得られた $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の結晶構造を模式的に表した図面である。これらも、それぞれ対比しやすいように並べて表している。図2中に表記した、(0 0 12)ピークの変化から、Naの分散度合が分かる。

【0122】

比較例1

水酸化リチウム水和物と、Ni40%、Mn30%及びCo30%を含んだ水酸化ニッケルとを、純水に溶解させた。室温から300℃まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、300℃～500℃の間で熱分解を8時間行い、830℃、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。Mnの価数は電子エネルギー損失分光法(EELS)の測定からと電気中性の原理が成り立つことを仮定して組成より求めた。どちらも大きくは違わなかった。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表1に示す。

【0123】

実施例1～5及び比較例2

水酸化リチウム水和物 $\times \times 100\%$ と、水酸化ナトリウム $1.5e \times 100\%$ と、Ni40%、Mn30%及びCo30%を含んだ水酸化ニッケルとを、純水に溶解させた。室温から300℃まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、300℃～500℃の間で熱分解を8時間行い、830℃、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。その後、500℃、空气中で12時間アニールした。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を1に示す。

【0124】

なお、上記水酸化リチウム水和物の含有量を決定する x と水酸化ナトリウムの含有量を決定する e の値については、実施例1～5及び比較例2のそれぞれについて、下記表1に示すリチウムニッケルマンガン酸化物の組成になるように調整した。

【0125】

【表1】

	組成	Naが存在しないLi層の比率(%)	初期抵抗比率1	抵抗比率1	$0.5 \leq x \leq 1.0$ での晶系	Mn溶出量(μg)
比較例1	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	100	1	3.6	C2/C+R-3m	34
比較例2	$\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	83	1.01	3	C2/C+R-3m	36
実施例1	$\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	83	1.02	1.6	R-3m	7
実施例2	$\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	83	1.01	1.8	R-3m	8
実施例3	$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	66	1.03	1.7	R-3m	5
実施例4	$\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	66	1.03	1.4	R-3m	4
実施例5	$\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	66	1.03	1.3	R-3m	7

【0126】

(注) 実施例5よりもNaの含有量を高めた $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ の合成不可能であった。

【0127】

<考察>

表1に示すように、実施例1～5及び比較例2のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成を $\text{Li}_x\text{Na}_e\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ とすべく、LiサイトにNaを置換するために水酸化ナトリウムを原料に加えて合成を行った。ナトリウムを加えることに

10

20

30

40

50

よって、Naの含有量 e を0.03以上になるように置換することによって、Liの含有量が 0.5×1.0 においてXRDより、C2/Cが出現しないことを確認した。また、Naの含有量 e を0.03以上置換することによって、サイクル特性も向上することが確認できた(表1の抵抗比率1参照)。原因としては、Naを置換することによって、その層のLiイオンの挿入脱離することがなくなるので、構造が維持され、C2/C領域がなくなる。よって、結晶の歪みがなくなり、1次粒子間の亀裂がなくなると考えられる。

【0128】

比較例3~5

実施例5の $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ のサンプルについて、アニール温度を変えて比較例3~5の実験を行った。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表2に示す。 10

【0129】

【表2】

	アニール温度 (℃)	Naが存在しない Li層の比率(%)	初期抵抗 比率1	備考
比較例3	800	16	3.4	初期抵抗が高いので不良(NG)と判定し、 サイクル、保存試験は未実施とした。
比較例4	700	33	4.2	同上
比較例5	600	50	3	同上
実施例5	500	66	1.03	上記表中の実施例5

20

【0130】

<考察>

表2に示すように、アニール温度を変えることによって、Naの存在しない層の割合(%)を変えることができることが確認できた。表2のNaが存在しないLi層の比率(%)及び初期抵抗比率1等の結果から、Naが様々な層に分散することによって、抵抗が高くなることが分かった。原因としてはNaがLiイオンの移動を阻害することが考えられる。比較例3~5では、いずれもアニール温度を高めに変化させたことで、充放電による結晶構造の変化により結晶がひずみ、Li含有量が 0.5×1.0 のときの結晶の空間群の対称性(晶系)が本発明のR-3mとは異なるものとなっている。 30

【0131】

実施例6~10及び比較例6~7

水酸化リチウム水和物 $x \times 100\%$ と、水酸化マグネシウム($1.5e-0.075$) $\times 100\%$ と、硝酸マグネシウム $0.075 \times 100\%$ と、Ni40%、Mn30%及びCo30%を含んだ水酸化ニッケルとを、純水に溶解させた。室温から300まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、300~500の間で熱分解を8時間行い、830、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。その後、500、空气中で12時間アニールした。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表3に示す。 40

【0132】

水酸化リチウム水和物の含有量を決定する x と水酸化ナトリウムの含有量を決定する e の値については、実施例6~10及び比較例6~7のそれぞれについて、下記表3に示すリチウムニッケルマンガン酸化物の組成になるように調整した。

【0133】

【表 3】

	組成	Mgが存在しないLi層の比率(%)	初期抵抗比率2	抵抗比率1	0.5 ≤ x ≤ 1.0での晶系	Mn溶出量(μg)
比較例6	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	100	1	3.6	C2/C+R-3m	35
比較例7	Li _{0.98} Mg _{0.02} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	83	1	3	C2/C+R-3m	38
実施例6	Li _{0.97} Mg _{0.03} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	83	1.03	1.6	R-3m	5
実施例7	Li _{0.95} Mg _{0.05} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	83	1.02	1.8	R-3m	6
実施例8	Li _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	66	1.04	1.7	R-3m	4
実施例9	Li _{0.85} Mg _{0.15} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	66	1.03	1.4	R-3m	8
実施例10	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	66	1.03	1.3	R-3m	5

【0134】

(注) 実施例10よりもMgの含有量を高めたLi_{0.8}Mg_{0.3}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂の合成不可能であった。

【0135】

<考察>

表3に示すように、実施例6～10及び比較例6～7のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成をLi_xMg_eNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{1.95}N_{0.05}とすべく、Liサイトをマグネシウムに置換し、更に電気中性を合わせるために酸素を窒素に置換した。Mgの含有量eを0.03以上になるように置換することによって、Liの含有量が0.5 ≤ x ≤ 1.0においてXRDより、C2/Cが出現しないことを確認した。また、Mgの含有量eを0.03以上置換することによって、サイクル特性も向上することが確認できた(表3の抵抗比率1参照)。原因としては、Mgを置換することによって、その層のLiイオンの挿入脱離することがなくなるので、構造が維持され、C2/C領域がなくなる。よって、結晶の歪みがなくなり、1次粒子間の亀裂がなくなると考えられる。

【0136】

比較例8～10

実施例10のLi_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{1.95}N_{0.05}のサンプルについてアニール温度を変えることによって、Mgの存在しない層の割合を変えることができた。こうして得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表4に示す。

【0137】

【表 4】

	アニール温度(℃)	Mgが存在しないLi層の比率(%)	初期抵抗比率2	備考
比較例8	800	16	4.3	初期抵抗が高いので不良(NG)と判定し、サイクル、保存試験は未実施とした。
比較例9	700	33	5	同上
比較例10	600	50	3	同上
実施例10	500	66	1.03	上記表中の実施例10

【0138】

<考察>

表4のMgが存在しないLi層の比率(%)及び初期抵抗比率2等の結果から、Mgが様々な層に分散することによって、抵抗が高くなることが分かった。原因としてはMgがLiイオンの移動を阻害することが考えられる。比較例8～10では、いずれもアニール温度を高めに変化させたことで、充放電による結晶構造の変化により結晶がひずみ、Li含有量が0.5 ≤ x ≤ 1.0のときの結晶の空間群の対称性(晶系)が本発明のR-3m

とは異なるものとなっている。

【0139】

実施例11～14及び比較例11～12

水酸化リチウム水和物80%と、水酸化マグネシウム100e-100d%と、硝酸マグネシウム150d%と、Ni40%、Mn30%及びCo30%を含んだ水酸化ニッケルとを、純水に溶解させた。室温から300℃まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、400℃の間で熱分解を8時間行い、830℃、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。その後、500℃、空气中で12時間アニールした。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表5に示す。

【0140】

なお、上記水酸化マグネシウムの含有量を決定するe及びdと硝酸マグネシウムの含有量を決定するdの値については、実施例11～14及び比較例11～12のそれぞれについて、下記表5に示すリチウムニッケルマンガン酸化物の組成になるように調整した。

【0141】

【表5】

	組成	Mgが存在しないLi層の比率(%)	初期抵抗比率 ³	抵抗比率 ¹	0.5≤x≤1.0での晶系	Mn溶出量(μg)
比較例11	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.98} N _{0.02}	66	1	4	C2/C+R-3m	40
比較例12	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.97} N _{0.03}	66	1	3.8	C2/C+R-3m	41
実施例11	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} N _{0.05}	66	1.05	1.7	R-3m	7
実施例12	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.9} N _{0.1}	66	1.04	1.8	R-3m	8
実施例13	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.85} N _{0.15}	66	1.03	1.9	R-3m	4
実施例14	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.8} N _{0.2}	66	1.04	1.4	R-3m	8

【0142】

(注) 実施例14よりもNの含有量を高めたLi_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{1.8}N_{0.3}の合成不可能であった。

【0143】

<考察>

表5に示すように、実施例11～14及び比較例11～12のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成をLi_xMg_eNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{2-d}N_dとすべく、硝酸化合物を用いることによって、酸素を窒素によって置換した。窒素を5%以上(Nの含有量dを0.05以上)置換することによって、Mnの溶出を抑制することができることがわかった。原因としては-2価の酸素を-3価の窒素に置換したことによってMnの価数を+3から+4に変えられたためであると考えられる(マンガン溶出は主に+3でおきる。)

【0144】

比較例13～15

実施例14のLi_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{1.8}N_{0.2}のサンプルについてアニール温度を変えることによって、Mgの存在しない層の割合を変えることができた。こうして得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表6に示す。

【0145】

10

20

30

40

【表 6】

	アニール温度 (°C)	Mgが存在しない Li層の比率(%)	初期抵抗 比率3	
比較例13	800	16	5	初期抵抗が高いので不良(NG)と判定し、 サイクル、保存試験は未実施とした。
比較例14	700	33	4	同上
比較例15	600	50	4.2	同上
実施例14	500	66	1.04	上記表中の実施例14

【0146】

< 考察 >

表6のMgが存在しないLi層の比率(%)及び初期抵抗比率3等の結果から、Mgが様々な層に分散することによって、抵抗が高くなることが分かった。原因としてはMgがLiイオンの移動を阻害することが考えられる。比較例13~15では、いずれもアニール温度を高めに変化させたことで、充放電による結晶構造の変化により結晶がひずみ、Li含有量が0.5 x 1.0のときの結晶の空間群の対称性(晶系)が本発明のR-3mとは異なるものとなっている。

【0147】

実施例15~18及び比較例16~17

水酸化リチウム水和物80%と、水酸化マグネシウム100e-100d%と、リン酸マグネシウム150d%と、Ni40%、Mn30%及びCo30%を含んだ水酸化ニッケルとを、純水に溶解させた。室温から300まで加熱し、空气中で24時間、脱水した。その後、400の間で熱分解を8時間行い、830、酸素雰囲気中、均質化を行いながら24時間焼成した。その後、500、空气中で12時間アニールした。得られたリチウムニッケルマンガン酸化物を用いた実験結果を表7に示す。

【0148】

なお、上記水酸化マグネシウムの含有量を決定するe及びdとリン酸マグネシウムの含有量を決定するdの値については、実施例15~18及び比較例16~17のそれぞれについて、下記表7に示すリチウムニッケルマンガン酸化物の組成になるように調整した。

【0149】

【表 7】

	組成	Mgが存在しないLi層の 比率(%)	初期抵抗 比率4	抵抗比 率1	0.5 ≤ x ≤ 1.0 での晶系	Mn溶 出量 (μg)
比較例16	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.98} P _{0.02}	66	1	3.2	C2/C+R-3m	48
比較例17	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.97} P _{0.03}	66	1	3.4	C2/C+R-3m	41
実施例15	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.95} P _{0.05}	66	1.1	1.8	R-3m	9
実施例16	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.9} P _{0.1}	66	1.12	1.4	R-3m	7
実施例17	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.85} P _{0.15}	66	1.1	1.3	R-3m	8
実施例18	Li _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O _{1.8} P _{0.2}	66	1.06	1.6	R-3m	6

【0150】

(注) 実施例18よりもPの含有量を高めたLi_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{1.8}P_{0.3}の合成不可能であった。

【0151】

< 考察 >

表7に示すように、実施例15~18及び比較例16~17のリチウムニッケルマンガン酸化物の組成をLi_xMg_eNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_{2-d}P_dとすべく、リン酸化合物を用いることによって、酸素をリンによって置換した。リンを5%以上(Pの含有量dを0.05以上)置換することによって、Mnの溶出を抑制することができる

10

20

30

40

50

ことがわかった。原因としては - 2 価の酸素を - 3 価のリンに置換したことによって Mn の価数を + 3 から + 4 に変えられたためであると考えられる (マンガン溶出は主に + 3 でおきる。)。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 5 2 】

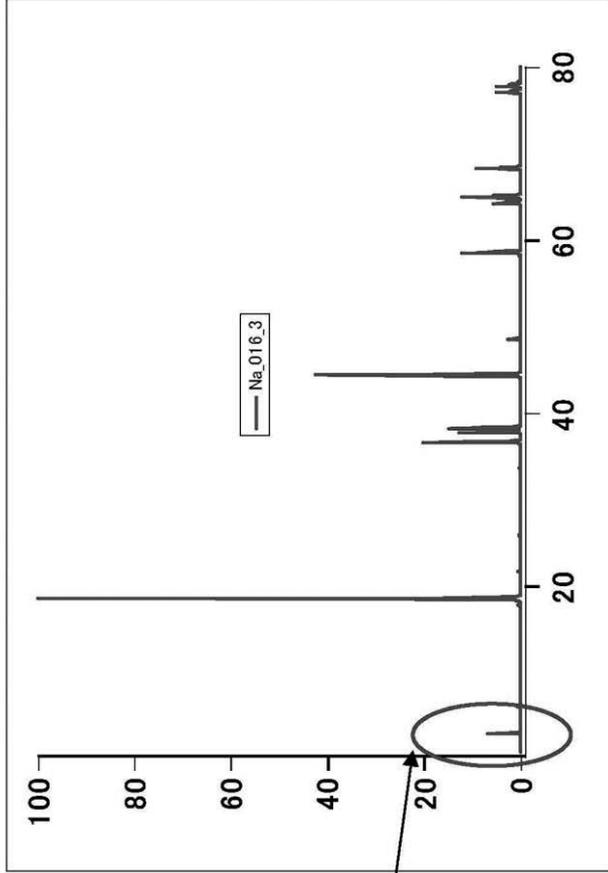
【図 1】図 1 A は、実施例 1 で得られた Na の存在しない層の比率が 83% である $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の XRD データを表した図面である。図 1 B は、アニール温度を 700 に変化させて得られた比較例 4 の Na の存在しない層の比率が 33% である $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の XRD データを表した図面である。図 1 では、図 1 A、B を対比し得るように並べて表したものである。

10

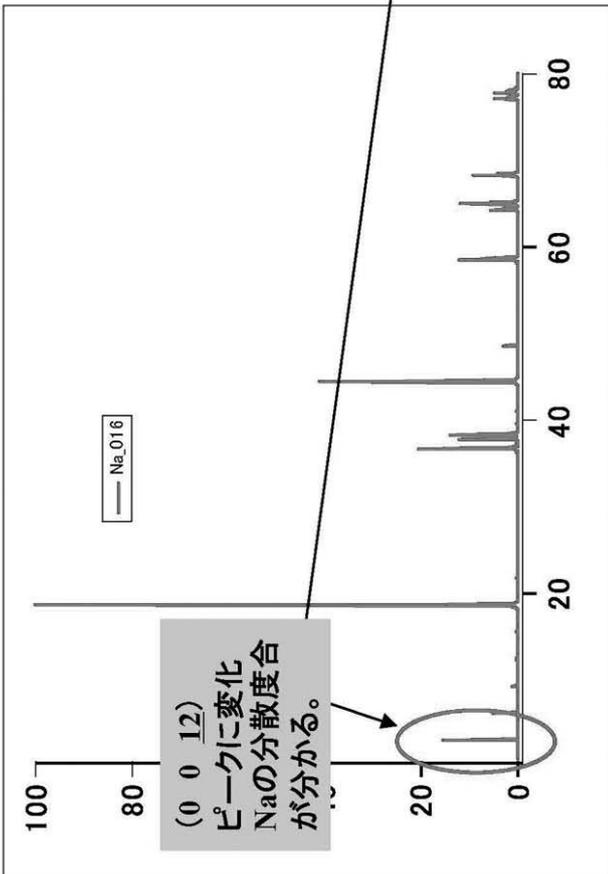
【図 2】図 2 A は、実施例 1 で得られた $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の結晶構造を表した図面である。図 2 B は、比較例 4 で得られた $\text{Li}_{0.97}\text{Na}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン酸化物の結晶構造を表した図面である。図 2 では、図 2 A、B を対比し得るように並べて表したものである。

【 図 1 】

(B)

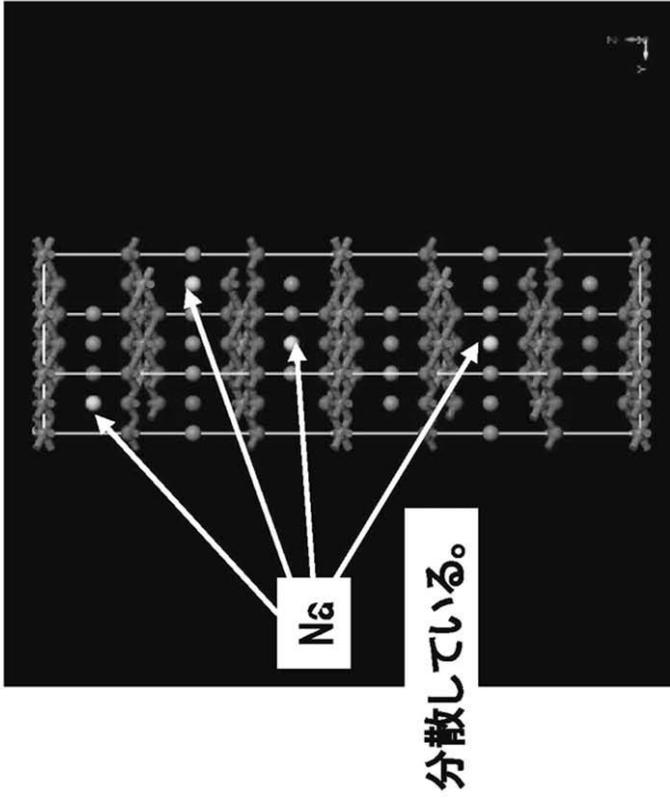


(A)

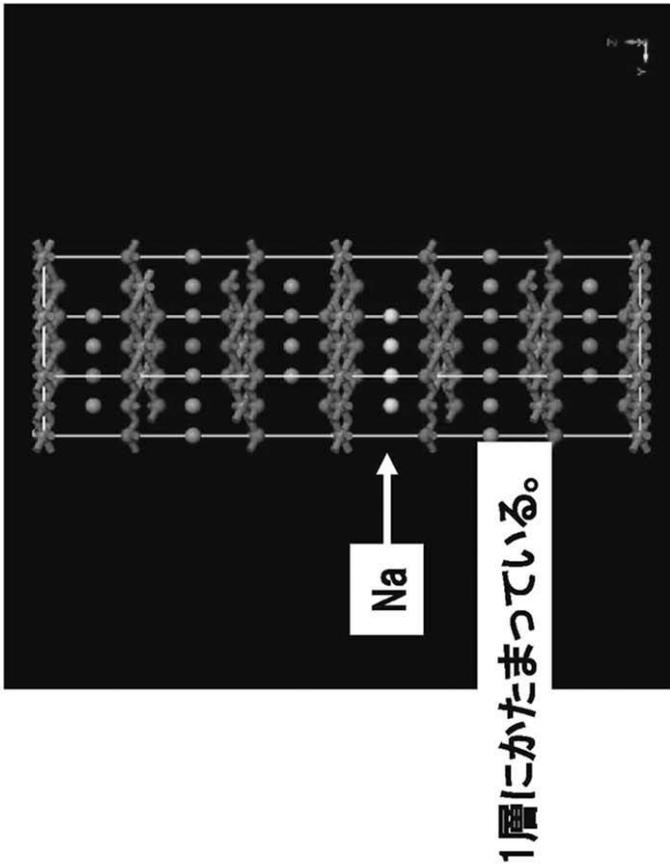


【 図 2 】

(B) NaがないLi層:32%



(A) NaがないLi層:83%



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ06 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 CJ11 HJ00 HJ01 HJ02
5H050 AA05 AA12 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
DA02 HA00 HA01 HA02