

(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2016-29655

(P2016-29655A)

(43) 公開日 平成28年3月3日(2016.3.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5H050
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-143788 (P2015-143788)</p> <p>(22) 出願日 平成27年7月21日 (2015.7.21)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2014-149289 (P2014-149289)</p> <p>(32) 優先日 平成26年7月22日 (2014.7.22)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 100117606 弁理士 安部 誠</p> <p>(74) 代理人 100136423 弁理士 大井 道子</p> <p>(74) 代理人 100121186 弁理士 山根 広昭</p> <p>(72) 発明者 杉浦 隆太 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5H050 AA07 AA13 CA08 CA09 CB07 CB08 HA02</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質およびその利用

(57) 【要約】

【課題】スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物から構成される正極活物質であって、耐久性に優れるリチウム二次電池用正極活物質を提供すること。

【解決手段】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、スピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物であって、該スピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を構成する主要遷移金属元素としてマンガン(Mn)およびニッケル(Ni)を有し、さらに付加的遷移金属元素として少なくともチタン(Ti)および鉄(Fe)を有し、且つ酸素(O)に加えてフッ素(F)を含有することを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池に用いられる正極活物質であって、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物から構成されており、ここで前記スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、以下の(1)～(3)の条件：

(1) 該スピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を構成する主要遷移金属元素としてマンガン(Mn)およびニッケル(Ni)を有する；

(2) さらに付加的遷移金属元素として少なくともチタン(Ti)および鉄(Fe)を有する；および

(3) 酸素(O)に加えてフッ素(F)を含有する；

を何れも有するNiMnスピネル構造酸化物である、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記NiMnスピネル構造酸化物中に含有されるフッ素(F)は、該酸化物を構成する酸素(O)の一部がフッ素(F)に置換されたものである、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記NiMnスピネル構造酸化物は、以下の一般式(I)：



(ここで、Mは存在しないか若しくはAl, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P, Sからなる群から選択される1種又は2種以上の元素であり、xは、0.9 x 1.3を満たし、yは、0.0005 y 0.1を満たし、a, b, c, dは、0.4 a 0.6であり、0 b 0.2であり、0 c 0.2であり、0 d 0.2である。)

で表されるNiMn系スピネル構造酸化物である、請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記NiMnスピネル構造酸化物は、前記一般式(I)において、Mが存在せず、且つ、yは0.05 y 0.1を満たし、bは0 b 0.1を満たし、cは0 c 0.1を満たすように表される、請求項3に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

リチウム二次電池に用いられる正極であって、

正極集電体上に、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む正極活物質層を有する、リチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

正極集電体上に正極活物質層を有する正極と、負極集電体上に負極活物質層を有する負極と、非水電解質と、を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極活物質層に請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含む、リチウム二次電池。

【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に関する。詳しくは、リチウム二次電池に用いられる正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンを電荷担体とするリチウム二次電池の性能向上の一環として、さらなる高エネルギー密度化が求められている。かかる要求に応えるべく、従来よりも作動電位の高い正極活物質(高電位正極活物質)の開発が進められている。

10

20

30

40

50

このような正極活物質として、例えば、金属リチウム基準で4.3V以上の作動電位（より好ましくは4.5V以上の作動電位）を示すスピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物であるニッケルマンガン含有複合酸化物（以下、「NiMn系スピネル構造酸化物」ともいう。）が挙げられる。

例えば特許文献1および2には、このようなNiMn系スピネル構造酸化物の一例が記載されている。また、特許文献3には、NiMn系スピネル構造酸化物のMnサイトの一部をFeおよびTiで置換することにより、サイクル寿命をより向上させたNiMn系スピネル構造酸化物が記載されている。また、非特許文献1には、NiMn系スピネル構造酸化物を構成する酸素（O）の一部をフッ素（F）に置換したNiMn系スピネル構造酸化物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3634694号公報

【特許文献2】特開2003-197194号公報

【特許文献3】特開2013-143262号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Materials Research Bulletin, 2008年, Vol.43, Issue 12, pp.3607-3613

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、NiMn系スピネル構造酸化物をリチウム二次電池用の高電位正極活物質として、より高性能化させるための一つの課題（目標）として、リチウム二次電池を高電位で使用する際の耐久性の向上が挙げられる。即ち、この種のNiMn系スピネル構造酸化物を高電位正極活物質として使用する場合、正極の電位が金属リチウム基準で4.3V以上となるような高電位まで充電される条件で充放電を繰り返すと、充放電回数の増加に従って電池容量が低下する傾向が見られる。これは、かかる高電位な充電状態において、NiMn系スピネル構造酸化物に含まれる遷移金属（例えばマンガン）が溶出し易いことが原因の一つとして考えられる。また、かかる高電位な充電状態では、非水電解質（典型的には非水電解液）が分解されて新たに酸（例えばフッ化水素（HF））が発生し、この酸によりNiMn系スピネル構造酸化物からの遷移金属の溶出が促進されるという問題がある。

さらに、Mnサイトの一部がFeおよびTiで置換されたNiMn系スピネル構造酸化物では、酸素（O）が脱離され易い傾向（即ち当該NiMn系スピネル構造酸化物では酸素欠損量が増大する傾向）にあり、その結果、非水電解質の一部が還元的に分解されてガス（例えばH₂）が発生し易いという問題がある。

【0006】

そこで本発明は、上述した課題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、従来のNiMn系スピネル構造酸化物よりも高電位な充電状態において遷移金属の溶出を高レベルに抑制し得る新たな構成のNiMn系スピネル構造酸化物から成る高耐久性のリチウム二次電池用正極活物質を提供することである。また、かかるリチウム二次電池用正極活物質を正極に備え、高電位で使用してもガスの発生を抑制し得るリチウム二次電池の提供を他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を実現すべく、本発明により、新規なNiMn系スピネル構造酸化物から成るリチウム二次電池用正極活物質が提供される。

即ち、ここで開示されるリチウム二次電池用正極活物質は、スピネル型結晶構造を有す

10

20

30

40

50

るリチウム遷移金属複合酸化物から構成されており、さらにかかるスピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、以下の(1)~(3)の条件:

(1) 該スピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を構成する主要遷移金属としてマンガン(Mn)およびニッケル(Ni)を有する;

(2) さらに付加的遷移金属として少なくともチタン(Ti)および鉄(Fe)を有する;および

(3) 酸素(O)に加えてフッ素(F)を含有する;

を何れも有するNiMnスピネル構造酸化物であることを特徴とする。

【0008】

ここで開示されるリチウム二次電池用正極活物質としてのNiMn系スピネル構造酸化物は、上記(1)~(3)の条件を具備することにより、かかるNiMn系スピネル構造酸化物を正極活物質として使用するリチウム二次電池において、耐久性の向上(即ちサイクル特性の向上)を実現することができる。具体的には次のとおりである。

ここで開示されるNiMn系スピネル構造酸化物では、スピネル型結晶構造を構成する主要遷移金属であるNi, Mnに加えてそれらの一部がTi, Feに置換されている。このことによって、該NiMn系スピネル構造酸化物中における遷移金属と酸素との結合力(結合エネルギー)が増大する。従って、金属リチウム基準で4.3V以上となるような高電位まで充電した状態における当該NiMn系スピネル構造酸化物の安定性(耐久性)を向上させることができる。

【0009】

さらに、ここで開示されるNiMn系スピネル構造酸化物は、該酸化物中に酸素(O)に加えてフッ素(F)を含有することを特徴とする。典型的には、上記NiMn系スピネル構造酸化物中に含有されるフッ素(F)は、該NiMn系スピネル構造酸化物を構成する酸素(O)の一部がフッ素(F)に置換されたものである。

Ti, Feを有しないNiMn系スピネル構造酸化物では、スピネル型結晶構造を構成するMnの価数は、常態で安定な4+で存在するのが普通であるが、Ni, Mnの一部がTi, Feに置換された構成のNiMn系スピネル構造酸化物では、化合物中の電荷バランスをとるためにMnの平均価数が減少し、上記高電位充電状態においてより不安定で溶出しやすい価数3+のMnの存在割合が増大する傾向にある。

しかし、電気陰性度(電子吸引力)の高いフッ素原子(F)をNiMn系スピネル構造酸化物中に含むことによって、かかるFが高い結合強度でMnと結合するため、上記高電位充電状態においてもMnの溶出をさらに抑制することができる。

また、NiMn系スピネル構造酸化物中に含有されるF(即ち、NiMn系スピネル構造酸化物を構成する酸素(O)の一部に置換(導入)されたF)は、TiおよびFeを有するNiMn系スピネル構造酸化物において生じる酸素欠損部位に入り込むことにより、欠損補償することができる。その結果、当該NiMn系スピネル構造酸化物全体の電荷バランスをとるためにMnの平均価数が増加し、3+の割合が減少し、4+の割合が増大する。このことにより、Mn溶出の抑制効率が顕著に高まり、金属リチウム基準で4.3V以上となるような高電位まで充電した状態における当該NiMn系スピネル構造酸化物の安定性(耐久性)をより一層向上させることができる。

さらにまた、TiおよびFeを含有するNiMn系スピネル構造酸化物の酸素欠損量の減少によって、非水電解質(典型的には非水電解液)の分解によるH₂等のガスの発生を低減させ、電池自体の耐久性、長寿命性を高めることができる。

【0010】

以上のように、上記(1)~(3)の条件を具備するNiMn系スピネル構造酸化物によると、高電位な充電状態における正極活物質(NiMn系スピネル構造酸化物)の安定性(耐久性)を向上させ、より信頼性の高いサイクル特性に優れた高電位電極活物質ならびに該正極活物質を正極に備えるリチウム二次電池を提供することができる。

従って、本発明によると、正極集電体上にここで開示される上記条件(1)~(3)を具備する高電位正極活物質を含む正極活物質層を有するリチウム二次電池用正極、および

10

20

30

40

50

、該正極と、負極集電体上に負極活物質層を有する負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池を提供することができる。

【0011】

ここで開示されるリチウム二次電池用正極活物質としてのNiMn系スピネル構造酸化物の好適な一態様は、以下の一般式(I)：

$$Li_x Mn_{2-a-b-c-d} Ni_a Ti_b Fe_c M_d O_{4-y} F_y \quad (I)$$
(ここで、Mは存在しないか若しくはAl, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P, Sからなる群から選択される1種又は2種以上の元素であり、xは、0.9 x 1.3を満たし、yは、0.0005 y 0.1を満たし、a, b, c, dは、0.4 a 0.6であり、0 b 0.2であり、0 c 0.2であり、0 d 0.2である。)

で表されるNiMn系スピネル構造酸化物である。

かかる構成のNiMn系スピネル構造酸化物は、スピネル型結晶構造を安定的に保持し得るとともに、上述した作用効果を特によく発揮させることができ、Mnの溶出を防いで高耐久性の高電位正極活物質を提供することができる。

【0012】

また、特に好適なNiMn系スピネル構造酸化物は、上記一般式(I)において、Mが存在せず、且つ、yは0.05 y 0.1を満たし、bは0 b 0.1を満たし、cは0 c 0.1を満たすように表されるNiMn系スピネル構造酸化物である。

即ち、一般式(II)

$$Li_x Mn_{2-a-b-c} Ni_a Ti_b Fe_c O_{4-y} F_y \quad (II)$$
(ここで、xは、0.9 x 1.3を満たし、yは、0.05 y 0.1を満たし、a, b, cは、0.4 a 0.6であり、0 b 0.1であり、0 c 0.1である。)

で表されるNiMn系スピネル構造酸化物である。

かかる構成のNiMn系スピネル構造酸化物は、スピネル型結晶構造を特に安定的に保持し得るとともに、導入されたFが酸素欠損部位に入り込むことにより、酸素欠損量を低減する効果が大きい。これにより、Mnの溶出を効果的に防いで高耐久性の高電位正極活物質を提供することができる。さらに、高電位状態で使用してもガスの発生量をより一層抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図2】図1中のI-I'線に沿う断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事項は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0015】

ここで開示されるリチウム二次電池の正極は、本発明を特徴づける正極活物質を備える他は従来と同様の構成をとり得る。かかる正極は、正極集電体と、該正極集電体上に形成された正極活物質層とを有している。正極集電体としては、従来のリチウム二次電池の正極に用いられている集電体と同様、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、リチウム二次電池の形状等に応じて異なり得るため、特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状等の種々の形態であり得る。

【0016】

ここで開示される正極活物質は、リチウム二次電池用の正極活物質として好適に使用することができる。かかるリチウム二次電池用正極活物質は、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物により構成される正極活物質である。

かかるスピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物は、該スピネル型結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を構成する主要遷移金属としてマンガン(Mn)およびニッケル(Ni)を有し、さらに付加的遷移金属として少なくともチタン(Ti)および鉄(Fe)を有するNiMn系スピネル構造酸化物である。NiMn系スピネル構造酸化物における主要遷移金属であるNi、Mnの一部(典型的にはMnサイトの一部)をFeおよびTiで置換することにより、該NiMn系スピネル構造酸化物中における遷移金属と酸素との結合力を増大することができる。これにより該NiMn系スピネル構造酸化物の安定性(耐久性)を向上し得る。

さらに、かかるNiMn系スピネル構造酸化物は、酸素(O)に加えてフッ素(F)を含有する、即ち、該酸化物を構成する酸素(O)の一部がフッ素(F)に置換されていることを特徴とする。典型的には、かかるNiMn系スピネル構造酸化物は、NiMn系スピネル構造酸化物の結晶構造中の酸素が配位する部位(即ち、Oサイト)の一部がフッ素に置換されたものである。NiMn系スピネル構造酸化物中に電気陰性度(電子吸引力)の高いFを含有することにより、かかるFとMnが高い結合強度で結合し得る。これにより、例えば正極の電位が金属リチウム基準で4.3V以上(典型的には4.5V以上)となるような高電位充電状態においてもNiMn系スピネル構造酸化物中からMnが溶出することを防ぐことができる。また、TiおよびFeを有するNiMn系スピネル構造酸化物において生じ得る酸素欠損部位を、該酸化物中に含有されるF(即ち、NiMn系スピネル構造酸化物を構成する酸素(O)の一部に置換(導入)されたF)が補償し得る。かかるFによる酸素欠損部位の欠損補償により、NiMn系スピネル構造酸化物全体の電荷バランスを取るためにMnの平均電荷が増大し、常態で安定した(NiMn系スピネル構造酸化物中から非水電解質中に溶出しにくい)価数4+のMnの存在割合が増大する。これにより、上記高電位充電状態におけるNiMn系スピネル構造酸化物中からのMn溶出抑制効果を向上することができる。また、上記Fによる酸素欠損部位の欠損補償により、酸素欠損部位を活性点とした非水電解質の分解に伴うガス(例えばH₂ガス等)の発生を抑制することができる。

すなわち、NiMn系スピネル構造酸化物を構成する主要遷移金属としてのMnおよびNiの一部をTiおよびFeに置換し、且つ、該酸化物を構成する酸素(O)の一部をフッ素(F)に置換することで、TiFe置換によるスピネル構造酸化物の安定性(耐久性)向上効果と、F置換によるスピネル構造酸化物の安定性(耐久性)向上効果およびガス発生低減効果との相乗効果を発揮し得るため、TiFe置換を行ったのみのNiMn系スピネル構造酸化物やF置換を行ったのみのNiMn系スピネル構造酸化物と比較して、顕著なスピネル構造酸化物の安定性(耐久性)向上効果およびガス発生低減効果を実現することができる。

【0017】

上記NiMn系スピネル構造酸化物は、好ましくは、平均組成が以下の一般式(I)に表すものとすることができる。



ここで、上記式(I)中のMは存在しないか若しくはLi、Mn、Ni、Ti、Fe、O、F、以外の付加的な元素であり得る。また、上記式(I)中、x、y、a、b、c、dは、次の関係を満たす。すなわち、上記xは、0.9 < x < 1.3を満たす値であり、上記yは、0.0005 < y < 0.1を満たす値である。また、上記a、b、c、dは、それぞれ、0.4 < a < 0.6、0 < b < 0.2、0 < c < 0.2、0 < d < 0.2を満たす値である。また、これらx、y、a、b、c、dは、相互の元素の割合によりその値が変動し得るものの、上記式(I)で表す化合物がスピネル構造を取り得る範囲内で設定される。典型的には以下を満たすことがより好ましい例として示される。

10

20

30

40

50

【0018】

すなわち、上記式 (I) 中の x は、NiMn系スピネル構造酸化物におけるLi含有量を示し、電荷中性条件を満たすように定まる値である。典型的には、 $x = 1 \pm 0.05$ (特には $x = 1$) である。

上記 a は、NiMn系スピネル構造酸化物におけるNi含有比率を示す。NiMn系スピネル構造酸化物では、Mnサイトの一部をNiに置換することでサイクル特性の向上およびエネルギー密度の向上を達成し得る。したがって、かかるNi置換の効果を高レベルで発揮する観点から、 $0.42 < a$ であるのがより好ましい。また、安定したスピネル構造を安定に保持する観点からは、 $a < 0.5$ であるのがより好ましい。典型的には、 $a = 0.45$ とし得る。

10

【0019】

上記式 (I) 中の b はNiMn系スピネル構造酸化物におけるTi含有比率を示し、上記式 (I) 中の c はNiMn系スピネル構造酸化物におけるFe含有比率を示す。

NiMn系スピネル構造酸化物におけるTi含有率が多すぎる (典型的には、上記式 (I) 中の b が 0.2 よりも大きすぎる) 場合には、正極活物質の電子伝導性が低下し、正極の作動上限電位が金属リチウム基準で 4.5 V 以上のリチウム二次電池において電池抵抗が増大する虞がある。したがって、上記NiMn系スピネル構造酸化物中のNiおよびMnの一部をTiおよびFeに置換することによるMn溶出抑制効果を高レベルに発揮しつつ、電池抵抗の増大を抑制する観点からは、上記 b は、好ましくは $0 < b < 0.15$ (より好ましくは $0 < b < 0.1$ 、さらに好ましくは $0.01 < b < 0.1$) とすることができる。

20

また、NiMn系スピネル構造酸化物におけるFe含有率が多すぎる (典型的には上記式 (I) 中の c が 0.2 よりも大きすぎる) 場合には、正極の作動上限電位が金属リチウム基準で 4.5 V 以上 5 V 以下において安定して作動する電池容量が低下する虞がある。したがって、上記NiMn系スピネル構造酸化物中のNiおよびMnの一部をTiおよびFeに置換することによるMn溶出抑制効果を高レベルに発揮しつつ、電池容量の低下を抑制する観点からは、上記 c は、好ましくは $0 < c < 0.15$ (より好ましくは $0 < c < 0.1$ 、さらに好ましくは $0.01 < c < 0.1$) とすることができる。

【0020】

上記式 (I) 中の y は、NiMn系スピネル構造酸化物におけるF含有率 (NiMn系スピネル構造酸化物中のOをFに置換する割合) を示す。上記 $0.0005 < y < 0.1$ の範囲内であれば、NiMn系スピネル構造酸化物におけるF含有率が増大するにつれて、Mn溶出抑制効果およびガス発生量低減効果が向上する傾向にある。一方で、NiMn系スピネル構造酸化物におけるF含有率 (NiMn系スピネル構造酸化物中のOをFに置換する割合) が多すぎる (典型的には、上記式 (I) 中の y が 0.1 よりも大きすぎる) 場合には、スピネル結晶構造を安定的に保持することが困難になる。このため、NiMn系スピネル構造酸化物中に酸素に加えてフッ素を含有すること、即ち、NiMn系スピネル構造酸化物を構成するOの一部をFに置換することによるMn溶出抑制効果およびガス発生量低減効果を高レベルに発揮しつつ、スピネル結晶構造を安定的に保持する観点からは、上記 y は、好ましくは $0.001 < y < 0.1$ (より好ましくは $0.05 < y < 0.1$) とすることができる。

30

40

【0021】

また、上記式 (I) 中のMは存在しないか若しくはマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) 等のアルカリ土類金属元素；スカンジウム (Sc)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、タンタル (Ta)、タングステン (W) 等の遷移金属元素；ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm) 等のランタノイド元素；アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、スズ (Sn) 等の非遷移金属元素；ホウ素 (B)、ケイ素 (Si

50

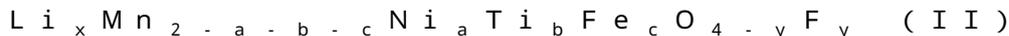
)、アンチモン (S b) 等の半金属元素 ; 炭素 (C) 、リン (P) 、硫黄 (S) 等の非金属元素 ; から選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり得る。即ち、Ni Mn 系スピネル構造酸化物としては、Li、Mn、Ni、Ti、Fe のみを構成金属元素とする酸化物、或いは、上記構成金属元素 (Li、Mn、Ni、Ti、Fe) の他に 1 種又は 2 種以上の付加的な元素 (M) を含む酸化物であり得る。ここで開示する Ni Mn 系スピネル構造酸化物は、M が存在しないものであり得るが、電池性能の向上 (例えばエネルギー密度の増大、耐久性 (サイクル特性) 向上、入出力特性の向上等) を目的として、上記に列挙した元素の中から選択される 1 種又は 2 種以上の元素を M として含有してもよい。

【 0 0 2 2 】

典型的には、上記式 (I) 中の M は存在しないか若しくはアルミニウム (A l) 、ケイ素 (S i) 、マグネシウム (M g) 、カルシウム (C a) 、バリウム (B a) 、ストロンチウム (S r) 、スカンジウム (S c) 、バナジウム (V) 、クロム (C r) 、コバルト (C o) 、銅 (C u) 、亜鉛 (Z n) 、ガリウム (G a) 、イットリウム (Y) 、ルテニウム (R u) 、ロジウム (R h) 、パラジウム (P d) 、インジウム (I n) 、スズ (S n) 、アンチモン (S b) 、ランタン (L a) 、セリウム (C e) 、サマリウム (S m) 、ジルコニウム (Z r) 、ニオブ (N b) 、タンタル (T a) 、モリブデン (M o) 、タングステン (W) 、ホウ素 (B) 、炭素 (C) 、リン (P) 、硫黄 (S) からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり得る。特に、ケイ素 (S i) 、コバルト (C o) 、ランタン (L a) 、ジルコニウム (Z r) 、ニオブ (N b) 、タンタル (T a) 、タングステン (W) 、ホウ素 (B) は M として含有し得る好適な元素である。

【 0 0 2 3 】

上記 Ni Mn 系スピネル構造酸化物としては、より好ましくは以下の一般式 (I I) で表すものとしてすることができる。



ここで、式 (I I) 中、x は、0 . 9 < x < 1 . 3 を満たし、y は、0 . 0 5 < y < 0 . 1 を満たし、a、b、c は、0 . 4 < a < 0 . 6 であり、0 < b < 0 . 1 であり、0 < c < 0 . 1 である。かかる Ni Mn 系スピネル系構造酸化物は、特に、スピネル型結晶構造の安定性が高く、F による酸素欠乏部位の欠損補償効果 (即ち、酸素欠損量の低減効果) が高い。このため、Ni Mn 系スピネル系構造酸化物は、該高電位充電状態 (典型的には正極の電位が金属リチウム基準で 4 . 3 V 以上) での Mn の溶出抑制効果に優れ、ガス発生量が抑制された正極活物質として好適に使用し得る。

【 0 0 2 4 】

上記式 (I) 又は上記式 (I I) で表される Ni Mn 系スピネル構造酸化物としてより好適な例として、x = 1 であり、y は、0 . 0 5 < y < 0 . 1 を満たし、a = 0 . 4 5 であり、b = 0 . 0 5 であり、c = 0 . 0 5 であり、d = 0 である Ni Mn 系スピネル構造酸化物、即ち、 $L i M n _ { 1 . 4 5 } N i _ { 0 . 4 5 } T i _ { 0 . 0 5 } F e _ { 0 . 0 5 } O _ { 4 - y } F _ y$ で表される Ni Mn 系スピネル構造酸化物が挙げられる。かかる $L i M n _ { 1 . 4 5 } N i _ { 0 . 4 5 } T i _ { 0 . 0 5 } F e _ { 0 . 0 5 } O _ { 4 - y } F _ y$ は、スピネル型結晶構造の安定性が高く、F による酸素欠損部位の欠損補償効果 (即ち、酸素欠損量の低減効果) が高い。

【 0 0 2 5 】

なお、Ni Mn 系スピネル構造酸化物を構成する元素の組成については、従来公知の誘導結合プラズマ発光分光分析 (I C P A E S : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) 或いはランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法により確認 (測定) することができる。

【 0 0 2 6 】

なお上記一般式 (I) および (I I) 中において、 $O _ { 4 - y }$ は厳密に言えば $O _ { 4 - y - }$ と記載することができる。ここでは、上記のスピネル型結晶構造における酸素欠損量を示し、かかる結晶構造における置換原子の種類、置換割合の他、環境条件等により変動し得るため正確に表示することは困難である。このため、酸素原子数を決定する変数である y は典型的には 1 を超えない正の数若しくはゼロであって、例えば 0 < y < 1 を採用し

10

20

30

40

50

得る。ただし、本明細書においては、NiMn系スピネル構造酸化物中に酸素に加えてフッ素を含有すること、即ち、NiMn系スピネル構造酸化物を構成するOの一部をFに置換することを検討している事情もあるため、上記好ましい複合酸化物の例示のように、便宜上を省略して記載する。しかし、かかる場合においても異なる化合物を表しているわけではない。即ち、上記一般式(I)および(II)中の O_{4-y} を O_{4-y} と記載しても、本発明の技術的範囲を限定することを意図するものではない。

【0027】

以下、上記NiMn系スピネル構造酸化物からなる正極活物質の製造方法を説明する。ここで開示される製造方法では、NiMn系スピネル構造酸化物の前駆体を準備する工程と、焼成工程とを含む。

10

【0028】

<前駆体の準備工程>

ここで開示される前駆体の準備工程では、目的とするNiMn系スピネル構造酸化物を構成するリチウム、酸素、フッ素以外の元素、例えば、上記式(I)または上記式(II)におけるリチウム、酸素、フッ素以外の各構成元素を単独で含む塩(或いは2種以上の該構成元素を含む塩)を含む水溶液にpH11~14程度の塩基性水溶液を添加して攪拌し、その水溶液中における液相反応により、一般式： $Mn_{2-a-b-c-d}Ni_aTi_bFe_cM_d(OH)_{4+m}$ (ここで、mはゼロ若しくは1を超えない正の数、典型的には0.5である。)で表される前駆体を調製する。a、b、c、dおよびMの意味は上記式(I)または式(II)と同じである。

20

上記塩基性水溶液としては、強塩基(アルカリ金属の水酸化物等)および弱塩基(アンモニア等)のいずれかの水溶液または強塩基と弱塩基の混合水溶液が挙げられ、液温25度でのpHが11~14程度に維持され、かつ前駆体の生成を阻害しないものが好ましく使用され得る。例えば、水酸化ナトリウム水溶液とアンモニア水との混合溶液を用いる。

【0029】

上記前駆体準備工程における水溶液は、例えば、所望のニッケル塩、マンガン塩、チタン塩および鉄塩等のそれぞれ所定量を水性溶媒に溶解させて調製することができる。これら塩を水性溶媒に添加する順番は特に制限されない。また、各塩の水溶液を混合して調製してもよい。これら金属塩(上記ニッケル塩、マンガン塩等)のアニオンは、それぞれ該塩が所望の水溶性となるように選択すればよい。例えば、硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、炭酸イオン等であり得る。すなわち、上記金属塩は、それぞれ、ニッケル、マンガン等の硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩等であり得る。これら金属塩のアニオンは、全てまたは一部が同じであってもよく、互いに異なってもよい。例えば、ニッケルの硫酸塩と、マンガンの炭酸塩を組み合わせることでよい。これら塩は、それぞれ水和物等の溶媒和物であってもよい。これら金属塩の添加順は特に制限されない。

30

【0030】

かかる前駆体に、さらにLi源であるリチウム塩とフッ素源であるフッ素化合物を添加し、混合することによって目的のNiMn系スピネル構造酸化物を製造するための焼成前原料が得られる。添加するリチウム塩およびフッ素化合物の種類および添加量を調整することによって、所望の組成のNiMn系スピネル構造酸化物を得ることができる。

40

【0031】

フッ素化合物を原料化合物(上記前駆体)と混合して焼成することで、NiMn系スピネル構造酸化物中にFを導入する(即ち、NiMn系スピネル構造酸化物中のOの一部をFに置換する)ことができる。かかるフッ素化合物として、例えば、フッ化リチウムやフッ化アンモニウム等を好適に使用することができる。特にフッ化リチウムは、上記リチウム塩としての役割も果たすため好ましい。これらフッ素化合物は、一種のみを単独で、あるいは二種以上を組み合わせることでよい。また、上記リチウム塩としては、上記フッ化リチウム、又は従来のリチウム複合酸化物の形成に使用される一般的なリチウム塩を特に制限なく使用することができる。このような一般的なリチウム塩として、具体的には、炭酸リチウム、水酸化リチウム等が例示される。これらリチウム塩は、一種のみを

50

単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0032】

上記フッ素化合物（典型的にはフッ化リチウム）および上記リチウム塩（例えば炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム等）を添加する量は、合成した正極活物質（NiMn系スピネル構造酸化物）を構成する元素の組成が目的の組成比、例えば上記式（I）または上記式（II）に示す範囲となるように設定し得る。例えば、上記前駆体における遷移金属の合計量を2molとしたとき、Liが凡そ1.0mol程度（典型的には、1.0~1.3mol程度）の割合となるように、上記リチウム塩（例えば炭酸リチウム、水酸化リチウム、フッ化リチウム等）の添加量を設定することができる。また、上記前駆体における遷移金属の合計量を2molとしたとき、例えば、Fが凡そ0.001mol以上（典型的には0.01mol以上、例えば0.02mol以上）1.0mol以下（典型的には0.8mol以下、例えば0.5mol以下、好ましくは0.3mol以下）の割合となるように、使用するフッ素化合物の添加量を設定することができる。

10

【0033】

<焼成工程>

ここで開示される焼成工程では、上記焼成前原料を焼成して、目的のNiMn系スピネル構造酸化物からなる正極活物質を合成する。焼成温度は、およそ700~1000の範囲とすることが好ましい。焼成は、同じ温度で一度に行ってもよく、異なる温度で段階的に行ってもよい。焼成時間は、適宜選択することができる。例えば、800~1000程度で2~24時間程度焼成してもよく、あるいは、700~800程度で1~12時間程度焼成した後、800~1000程度で2~24時間程度焼成してもよい。

20

【0034】

或いはまた、上記焼成工程においてフッ素化合物を添加することなく、上記前駆体とリチウム塩との混合物を焼成して合成したNiMn系スピネル構造酸化物を、フッ素ガス雰囲気下に晒す手法によっても、該NiMn系スピネル構造酸化物中にFを導入する（即ち、NiMn系スピネル構造酸化物中のOの一部をFに置換する）ことができる。

【0035】

焼成後、適当な粉碎処理（例えばボールミルでの粉碎処理）や篩分け等の処理を適用することにより、所望の性状（例えば平均粒径等）の正極活物質を得ることができる。特に限定するものではないが、一般的なレーザ回折式粒度分布測定装置により得られる体積基準の粒度分布における累積50%粒径（メジアン径：D50）が1 μ m~25 μ m（典型的には2 μ m~20 μ m、例えば5 μ m~15 μ m）の範囲にある二次粒子によって実質的に構成された粉体を正極活物質として好ましく用いることができる。以下、「正極活物質の平均粒子径」とは、特に詳細な説明がある場合を除いて、正極活物質の二次粒子のメジアン径（一般的なレーザ回折・光散乱法に基づく粒度分布測定により測定した体積基準の粒度分布における、微粒子側からの累積50%に相当する粒径、D50）をいうものとする。

30

【0036】

正極活物質層は、上記正極活物質の他に、導電材、結着剤（バインダ）等の任意の成分を必要に応じて含有し得る。

40

導電材としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック）等の炭素材料を採用し得る。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリエチレンオキサイド（PEO）等の各種のポリマー材料を採用し得る。

【0037】

ここで開示されるリチウム二次電池の負極は、負極集電体と、該負極集電体上に形成された負極活物質層とを有している。負極活物質層は、典型的には、負極活物質と結着剤と増粘剤等を含む。負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば銅）からなる導電性材料を好適に採用し得る。負極活物質としては、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）等の炭素材料を用いることができ、なかでも黒鉛を好適に採用し得る。結着剤としては、スチレンブタジエンゴム（SBR

50

）等の各種ポリマー材料を採用し得る。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の各種のポリマー材料を採用し得る。

【0038】

以下、リチウム二次電池の好適な一形態を図面を参照しつつ説明するが、本発明をかか
る実施形態に限定することを意図したものではない。リチウム二次電池の形状（外形やサ
イズ）には特に制限はない。以下の実施形態では、捲回電極体および電解液を角型形状の
電池ケースに収容した構成のリチウム二次電池を例にして説明する。

なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複す
る説明は省略することがある。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は、必
ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

10

【0039】

図1及び図2に示すように、本実施形態のリチウム二次電池10は、電池ケース15を
備えている。本実施形態の電池ケース15は、金属製（例えばアルミニウム製）の電池ケ
ース本体（外装ケース）30と、該ケース本体30の開口部を塞ぐ蓋体25とを備えている
。電池ケース15の上面（すなわち蓋体25）には、捲回電極体100の正極シート64
と電氣的に接続する正極端子60および捲回電極体100の負極シート84と電氣的に接
続する負極端子80が設けられている。また、蓋体25には、捲回電極体100が収容さ
れたケース本体30（電池ケース15）内に後述する非水電解液を注入するための注入口
（図示せず）が形成されている。注入口は、非水電解液が注入された後に封止栓によっ
て封止される。さらに、蓋体25には、従来のリチウム二次電池のケースと同様に、電池異
常の際に電池ケース15内部で発生したガスを電池ケース15の外部に排出するための安
全弁40が設けられている。捲回電極体100の捲回軸が横倒しとなる姿勢（すなわち、
捲回電極体100の捲回軸の法線方向に上記開口部が形成されている。）で捲回電極体1
00をケース本体30内に収容する。その後ケース本体30の開口部を蓋体25によって
封止することでリチウム二次電池（非水電解液二次電池）10を作製する。蓋体25とケ
ース本体30とは溶接等によって接合する。

20

【0040】

捲回電極体100は、長尺な正極シート64と長尺な負極シート84とを計二枚の長尺
なセパレータシート90を介在して積層させた状態で長手方向に捲回して作製される。上
記積層の際には、正極シート64の正極活物質層非形成部分（即ち正極合材層66が形成
されずに正極集電体62が露出した部分）63と、負極シート84の負極活物質層非形成
部分（即ち負極合材層86が形成されずに負極集電体82が露出した部分）83と、がセ
パレータシート90の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート64と負極
シート84とを幅方向にややずらして重ね合わせる。その結果、捲回電極体100の捲回
軸方向の中央部には、正極シート64と負極シート84とセパレータシート90とが積層
されて捲回された積層部が形成される。

30

【0041】

図2に示すように、かかる捲回電極体100の正極活物質層非形成部分63に正極集電
板61を介して正極端子60（例えばアルミニウム製）を接合して、捲回電極体100の
正極シート64と正極端子60とを電氣的に接続する。同様に負極活物質層非形成部分8
3に負極集電板81を介して負極端子80（例えばニッケル製）を接合して、負極シート
84と負極端子80とを電氣的に接続する。なお、正負極端子60, 80と正負極活物質
層非形成部分63, 83（典型的には正負極集電体62, 82）とは、例えば、超音波溶
接、抵抗溶接等によりそれぞれ接合することができる。

40

【0042】

ここで開示されるセパレータは、従来公知のものを特に制限なく使用することができる
。例えば、樹脂からなる多孔性シート（微多孔質樹脂シート）を好ましく用いることがで
きる。ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の多孔質ポリオレフィン系樹脂
シートが好ましい。例えば、PE単層のシート、PP単層のシート、PE層とPP層とが

50

積層された二層構造（PE / PP構造）のシート、PE層の両側にPP層が積層された三層構造（PP / PE / PP構造）のシート等を好適に使用し得る。

【0043】

ここで開示される非水電解質としては、典型的には有機溶媒（非水溶媒）中に支持塩を含有させたものを用いる。支持塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩等を用いることができ、なかでもLiPF₆、LiBF₄等のリチウム塩を好適に採用し得る。有機溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類等の非プロトン性溶媒を用いることができる。なかでも、カーボネート類、例えば、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等を好適に採用し得る。或いは、モノフルオロエチレンカーボネート（MFE C）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、モノフルオロメチルジフルオロメチルカーボネート（F - DMC）、トリフルオロジメチルカーボネート（TFDMC）のようなフッ素化カーボネート等のフッ素系溶媒を好ましく用いることができる。

10

【0044】

ここで開示される正極活物質（Ni Mn系スピネル構造酸化物）は、高電位状態（典型的には正極の電位が金属リチウム基準で4.3V以上）まで充電される条件で充放電を繰り返しても正極活物質中からの遷移金属元素（典型的にはMn）の溶出が抑制された、高耐久性の高電位正極活物質であることを特徴とする。また、かかる正極活物質を用いることで、リチウム二次電池を高電位状態で使用した場合に生じ得るガスの発生を低減することができる。

20

このため、ここで開示される正極活物質（Ni Mn系スピネル構造酸化物）を用いることで、信頼性が高く、サイクル特性（耐久性）に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0045】

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0046】

[正極活物質の作製]

<例1>

硫酸マンガンおよび硫酸ニッケルを、金属元素のモル比Mn : Niが1.5 : 0.5となるように水に溶解させ、水酸化ナトリウムを添加しながら攪拌することによって例1に係る前駆体を得た。例1に係る前駆体と炭酸リチウムとを、前駆体中の遷移金属（MnおよびNi）の総量と炭酸リチウム中のLiとが2 : 1のモル比となるようにして混合し、大気雰囲気下、900 で15時間焼成したのち、ボールミルで粉砕することによって平均粒径が10 μmのスピネル型結晶構造のLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄を得た。得られたLiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄を例1に係る正極活物質とした。

30

【0047】

<例2>

硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸鉄および硫酸チタンを、金属元素のモル比Mn : Ni : Fe : Tiが1.45 : 0.45 : 0.05 : 0.05となるように水に溶解させ、水酸化ナトリウムを添加しながら攪拌することによって例2に係る前駆体を得た。例2に係る前駆体と炭酸リチウムとを、前駆体中の遷移金属（Mn、Ni、Fe、およびTi）の総量と炭酸リチウム中のLiとが2 : 1のモル比となるようにして混合し、大気雰囲気下、900 で15時間焼成したのち、ボールミルで粉砕することによって平均粒径が10 μmのスピネル型結晶構造のLiMn_{1.45}Ni_{0.45}Fe_{0.05}Ti_{0.05}O₄を得た。得られたLiMn_{1.45}Ni_{0.45}Fe_{0.05}Ti_{0.05}O₄を例2に係る正極活物質とした。

40

【0048】

<例3>

硫酸マンガンおよび硫酸ニッケルを、金属元素のモル比Mn : Niが1.5 : 0.5と

50

なるように水に溶解させ、水酸化ナトリウムを添加しながら攪拌することによって例3に係る前駆体を得た。例3に係る前駆体と炭酸リチウムおよびフッ化リチウムとを、前駆体中の遷移金属(MnおよびNi)の総量と炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとが2:1のモル比となり、且つ炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.05となるようにして混合し、大気雰囲気下、900で15時間焼成したのち、ボールミルで粉砕することによって平均粒径が10μmのスピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ を例3に係る正極活物質とした。

【0049】

<例4>

硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸鉄および硫酸チタンを、金属元素のモル比Mn: Ni: Fe: Tiが1.45:0.45:0.05:0.05となるように水に溶解させ、水酸化ナトリウムを添加しながら攪拌することによって例4に係る前駆体を得た。例4に係る前駆体と炭酸リチウムおよびフッ化リチウムとを、前駆体中の遷移金属(Mn、Ni、FeおよびTi)の総量と炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとが2:1のモル比となり、且つ炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.05となるようにして混合し、大気雰囲気下、900で15時間焼成したのち、ボールミルで粉砕することによって平均粒径が10μmのスピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ を例4に係る正極活物質とした。

【0050】

<例5>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.02となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ を例5に係る正極活物質とした。

【0051】

<例6>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.1となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ を例6に係る正極活物質とした。

【0052】

<例7>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.3となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$ を例7に係る正極活物質とした。

【0053】

<例8>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.0005となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9995}\text{F}_{0.0005}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9995}\text{F}_{0.0005}$ を例8

10

20

30

40

50

に係る正極活物質とした。

【0054】

<例9>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.0003となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9997}\text{F}_{0.0003}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.9997}\text{F}_{0.0003}$ を例9に係る正極活物質とした。

【0055】

<例10>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.08となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.92}\text{F}_{0.08}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.92}\text{F}_{0.08}$ を例10に係る正極活物質とした。

【0056】

<例11>

炭酸リチウムおよびフッ化リチウムの配合比を、炭酸リチウムおよびフッ化リチウム中のLiとフッ化リチウムのFとのモル比が1.0:0.2となるようにした以外は例4と同様の材料およびプロセスにより、スピネル型結晶構造の $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ を得た。得られた $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ を例11に係る正極活物質とした。

ここで、上記例1～例11に係る各正極活物質の構成原子のモル比を、表1の「正極活物質の組成(モル比)」の欄に示す。

【0057】

上記のとおりで作製した例1～例11に係る各正極活物質について、通常のICP発光分光分析法或いは吸光度法(ランタン-アリザリンコンプレキソン法)により各正極活物質の組成(モル比)が表1に示すとおりであることを確認した。

【0058】

[リチウム二次電池の作製]

上記のとおりで作製した例1～例11に係る正極活物質をそれぞれ用いて、例1～例11に係るリチウム二次電池を作製した。なお、例1～例11に係るリチウム二次電池は、各例に係る正極活物質を用いたこと以外は同様の材料およびプロセスにて作製した。

【0059】

例1～11に係るいずれかの正極活物質と、導電材としてアセチレンブラックと、結着剤としてPVdFとを、これらの材料の質量比が87:10:3となるようにNメチルピロリドン(NMP)で混合して、スラリー状(ペースト状)の正極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を、厚さ15μmのアルミニウム箔(正極集電体)に塗付した。その塗付物を乾燥させ、プレスすることにより、該正極集電体上に正極活物質層が形成されてなる正極シートを作製した。

【0060】

負極活物質として平均粒径が20μmの天然黒鉛と、結着剤としてSBRと、増粘剤としてCMCとを、これらの材料の質量比が98:1:1となるように水で混合して、ペースト状の負極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を、厚さ15μmの銅箔(負極集電体)に塗付した。その塗付物を乾燥させ、プレスすることにより、該負極集電体上に負極活物質層が形成されてなる負極シートを作製した。

【0061】

上記作製した正極シート及び負極シートをセパレータシート(ポリプロピレン/ポリエ

10

20

30

40

50

チレン複合体多孔質膜)を挟んで対向配置させ(積層させ)、これを非水電解液と共にラミネート型のケース(ラミネートフィルム)に收容することにより例1に係るリチウム二次電池を作製した。非水電解液としては、モノフルオロメチルジフルオロメチルカーボネート(F-DMC)とモノフルオロエチレンカーボネート(MFEC)との体積比1:1の混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解させたものを使用した。

【0062】

[初期容量測定]

上記作製した例1~例11に係るリチウム二次電池に対して初期充電を行った。即ち、C/5の電流値(充電レート)で4.9Vまで定電流で充電を行った後、定電圧充電時の電流値がC/50になる点まで定電圧充電を行うことによって満充電(SOCがほぼ100%)とした。その後、25の温度条件下において、C/5の電流値で3.5Vまで定電流で放電を行ったときの放電容量(初期容量)を測定した。ここで1Cとは、正極の理論容量より予測した電池容量(Ah)を1時間で充電できる電流値を意味する。

10

【0063】

[充放電サイクル試験]

上記初期容量測定後の例1~例11の各リチウム二次電池について、充放電を200サイクル繰り返す充放電サイクル試験を行い、当該試験後の放電容量およびガス発生量を測定した。

まず、充放電サイクル試験は、60の温度条件下において、2Cの充電レートで電圧4.9Vまで定電流充電を行い、その後2Cの放電レートで電圧3.5Vまで定電流放電を行う充放電を1サイクルとして、該充放電を200サイクル繰り返した。

20

上記充放電サイクル試験終了後の各電池について、上記初期容量測定と同様の方法で充放電サイクル試験後の放電容量(200サイクル後の放電容量)を測定した。そして、初期容量に対する200サイクル後の容量低下割合((初期容量-200サイクル後の放電容量)/初期容量×100(%))を算出した。例1に係るリチウム二次電池の容量低下割合を100(基準)としたときの各電池の容量低下割合の相対比(容量低下比)を表1の「容量低下比」の欄に示す。

【0064】

[ガス発生量の測定]

上記作製した例1~例11に係るリチウム二次電池について、上記初期容量測定(初期充電)を行うより前に(各例に係る電池を組み立てた直後に)、アルキメデス法にて各電池の体積A[mL]を測定した。そして、上記200サイクルの充放電サイクル試験後の例1~例11に係るリチウム二次電池について、アルキメデス法にて各電池の体積B[mL]を測定した。そして、体積B[mL]から体積A[mL]をそれぞれ差し引いて、200サイクル後におけるガス発生量(B-A)[mL]を算出した。例1に係るリチウム二次電池のガス発生量を100(基準)としたときの各電池のガス発生量の相対比(ガス発生量比)を表1の「ガス発生量比」の欄に示す。なお、アルキメデス法とは、測定対象物(本例では、リチウム二次電池)を、媒液(例えば、蒸留水やアルコール等、本例ではフロリナート(登録商標))に浸漬し、測定対象物が受ける浮力を測定することにより、該測定対象物の体積を求める手法である。

30

40

【0065】

【表 1】

表 1

例	正極活物質の組成(モル比)							容量低下比	ガス発生量比
	Li	Mn	Ni	Fe	Ti	O	F		
1	1.0	1.50	0.50	0.00	0.00	4.00	0.00	100	100
2	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	4.00	0.00	76	89
3	1.0	1.50	0.50	0.00	0.00	3.95	0.05	82	80
4	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.95	0.05	52	54
5	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.98	0.02	61	61
6	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.90	0.10	50	50
7	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.70	0.30	90	90
8	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.9995	0.00050	60	60
9	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.9997	0.00030	78	86
10	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.92	0.08	50	50
11	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	3.8	0.20	77	82

10

20

【0066】

表 1 に示すように、正極活物質として、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であって、該リチウム遷移金属複合酸化物を構成する主要遷移金属として Mn および Ni を有し、さらに付加的遷移金属として少なくとも Ti および Fe を有し、且つ酸素に加えてフッ素を含有する（即ち、酸素の一部が F に置換された）NiMn 系スピネル構造酸化物から成る正極活物質を備えた例 4 に係るリチウム二次電池では、例 1 に係るリチウム二次電池と比較して、容量低下が顕著に抑制された、即ち耐久性（サイクル特性）が顕著に向上したことを確認した。一方で、付加的遷移金属として Ti および Fe を有するものの F を含有しない NiMn 系スピネル構造酸化物からなる正極活物質を備えた例 2 に係るリチウム二次電池、および付加的遷移金属として Ti および Fe を有しないが、該酸化物を構成する酸素の一部が F に置換された NiMn 系スピネル構造酸化物から成る正極活物質を備えた例 3 に係るリチウム二次電池は、いずれも例 1 に係るリチウム二次電池と比較して容量低下を抑制することを確認したものの、その容量低下抑制効果は例 4 に係る電池と比べて小さかった。

30

このことは、NiMn 系スピネル構造酸化物の結晶構造を構成する主要遷移金属である Ni, Mn の一部を Ti, Fe に置換することによって、該 NiMn 系スピネル構造酸化物中における遷移金属と酸素との結合力（結合エネルギー）が増大したこと、NiMn 系スピネル構造酸化物を構成する酸素の一部と置換された F が高い結合強度で Mn と結合し得ること、さらに、Ti および Fe を有する NiMn 系スピネル構造酸化物において生じ得る酸素欠損部位を該 F が補償したことで NiMn 系スピネル構造酸化物全体の電荷バランスが改善し、Mn の平均価数が増加（4+ の割合が増大）したこと等により、高電位（例えば金属リチウム基準で 4.3 V 以上）まで充電した状態における Mn の溶出が抑制され、当該 NiMn 系スピネル構造酸化物の安定性（耐久性）が向上したことによると考えられる。

40

【0067】

また、例 4 に係るリチウム二次電池は、例 1 ~ 3 に係るリチウム二次電池と比較して、ガス発生量が顕著に抑制されたことを確認した。このことは、Ti および Fe を含有する NiMn 系スピネル構造酸化物において生じ得る酸素欠損部位を導入した F が補償することで、該 NiMn 系スピネル構造酸化物の酸素欠損量が減少し、これにより非水電解質（典型的には非水電解液）の分解による H₂ 等のガスの発生が低減したことによると考えら

50

れる。

【 0 0 6 8 】

N i M n系スピネル構造酸化物中のFの含有量の好適範囲について、N i M n系スピネル構造酸化物中のフッ素の含有量が異なる例4～例11を比較しながら検討する。N i M n系スピネル構造酸化物中の酸素元素の含有量を(4 - y)としたときの該N i M n系スピネル構造酸化物に含まれるF元素の含有比率(含有量)yが0.0005 < y < 0.1を満たす例4～例6、例8および例10に係るリチウム二次電池は、何れも容量低下が特に顕著に抑制された、即ち耐久性(サイクル特性)が特に顕著に向上したことを確認した。また、これら例4～例6、例8および例10に係るリチウム二次電池は、ガス発生量が特に顕著に抑制されていた。また、例4～例6、例8および例10に係る各電池を比較すると、上記yが0.0005 < y < 0.1を満たす場合において、N i M n系スピネル構造酸化物中のFの含有量が多くなるほど容量低下が抑制されることを確認した。

10

なかでも、上記yが0.05 < y < 0.1を満たす例4、例6および例10に係るリチウム二次電池は、いずれも容量低下およびガス発生量が特に高度に抑制されたことを確認した。以上のことから、N i M n系スピネル構造酸化物中の酸素元素の含有量を(4 - y)としたときの該N i M n系スピネル構造酸化物に含まれるF元素の含有比率(含有量)yは、0.0005 < y < 0.1(好ましくは0.05 < y < 0.1)とし得ることを確認した。

20

【 0 0 6 9 】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【 符号の説明 】

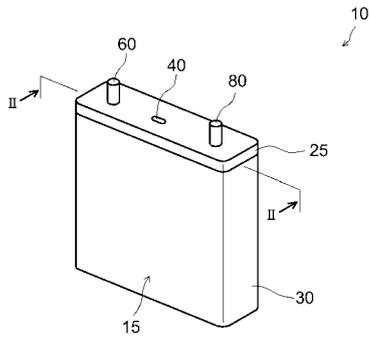
【 0 0 7 0 】

- 1 0 リチウム二次電池
- 1 5 電池ケース
- 2 5 蓋体
- 3 0 ケース本体
- 4 0 安全弁
- 6 0 正極端子
- 6 1 正極集電板
- 6 2 正極集電体
- 6 3 正極活物質層非形成部分
- 6 4 正極シート(正極)
- 6 6 正極活物質層
- 8 0 負極端子
- 8 1 負極集電板
- 8 2 負極集電体
- 8 3 負極活物質層非形成部分
- 8 4 負極シート(負極)
- 8 6 負極活物質層
- 9 0 セパレータシート
- 1 0 0 捲回電極体

30

40

【 図 1 】



【 図 2 】

