

(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2017-171548

(P2017-171548A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 53/00 (2006.01)	CO1G 53/00 A	4G048
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 4/505	5H050
HO1M 4/525 (2010.01)	HO1M 4/525	
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36 C	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-60876 (P2016-60876)
 (22) 出願日 平成28年3月24日 (2016.3.24)

特許法第30条第2項適用申請有り 1. 第56回電池
 討論会 講演要旨集 第195頁、発行日：平成27年
 11月10日 2. ISETS' 15 (エコトピア科
 学に関する国際シンポジウム2015) 講演要旨集、発
 行日：平成27年11月27日 3. MRS-Japan
 2015 講演要旨集 1D C4-08-001
 、発行日：平成27年12月8日

(出願人による申告) 平成27年度、国立研究開発法人
 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「階層的相
 界面制御技術の構築と全結晶型リチウムイオン二次電池
 への応用」委託研究、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 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100188558
 弁理士 飯田 雅人
 (74) 代理人 100192773
 弁理士 土屋 亮
 (72) 発明者 手嶋 勝弥
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内
 (72) 発明者 是津 信行
 長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
 大学法人信州大学工学部内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム複合酸化物、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム複合酸化物、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)で示されることを特徴とする、リチウム複合酸化物。[一般式(1)中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。但し、 x 及び y がともに0の場合を除く。Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]



【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)で示されることを特徴とするリチウム複合酸化物。



[一般式(1)中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。但し、 x 及び y がともに0の場合を除く。Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

【請求項 2】

10

前記一般式(1)が、下記一般式(1)-1である請求項1に記載のリチウム複合酸化物。



[一般式(1)-1中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。であり、Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

【請求項 3】

前記一般式(1)が、下記一般式(1)-2である請求項1に記載のリチウム複合酸化物。



20

[一般式(1)-2中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ であり、Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

【請求項 4】

前記一般式(1)が、下記一般式(1)-3である請求項1に記載のリチウム複合酸化物。



[一般式(1)-3中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ であり、Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

30

【請求項 5】

結晶学的に空間群P4332に属する請求項1~4のいずれか1項に記載のリチウム複合酸化物。

【請求項 6】

前記Mで表される金属元素が、Cu又はZnである請求項1~5のいずれか1項に記載のリチウム複合酸化物。

【請求項 7】

撥水性材料の被覆層を有する請求項1~6のいずれか1項に記載のリチウム複合酸化物。

【請求項 8】

40

請求項1~7のいずれか1項に記載のリチウム複合酸化物を有するリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

請求項8に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム複合酸化物、リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

リチウム複合酸化物は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源として実用化されている。更に自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型電源においても適用が試みられている。このように適用範囲の拡大に伴い、リチウム二次電池の高容量化は重要な課題である。

【0003】

リチウム二次電池の容量は、リチウムイオンを電気化学的に脱挿入する正極活物質の種類に拠るところが大きい。正極活物質に用いられるリチウム複合酸化物には、リチウム、ニッケル、マンガン及び酸素を含む、LNMO型の複合酸化物が用いられる。

LNMO型の複合酸化物は、電池電圧が高く、かつ安全性も高いことから大型電池への適用が進んでおり、高容量化するための試みがされている。

例えば、特許文献1には、LNMO型のリチウム複合酸化物を用いた電池の容量を向上させるため、添加剤の含有量を削減し、空隙の少ない緻密なリチウム複合酸化膜を製造したことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-35909号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記のような従来のリチウム複合酸化物について、リチウム二次電池として用いた場合に、さらなる高容量化やサイクル特性の向上には未だ改良の余地があった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、高容量でサイクル特性が良好なリチウム二次電池に有用なリチウム複合酸化物を提供することを課題とする。

また、このようなリチウム複合酸化物を用いたリチウム二次電池用正極活物質、及びリチウム二次電池を提供することを併せて目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1の態様は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)で示されることを特徴とする、リチウム複合酸化物である。



[一般式(1)中、 $0 < a < 0.6$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 0.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。但し、 x 及び y がともに0の場合を除く。Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

本発明の第2の態様は、前記本発明の第1の態様のリチウム複合酸化物を有するリチウム二次電池用正極活物質である。

本発明の第3の態様は、前記本発明の第2の態様のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、高容量でサイクル特性が良好なリチウム二次電池に有用なリチウム複合酸化物を提供することができる。

さらに、このようなリチウム複合酸化物を用いたリチウム二次電池用正極活物質、及びリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の実施例において製造したコイン型電池の構成を示す縦断面図である。

【図2】本発明の実施例1～4において製造したリチウム複合酸化物のSEM像である。

【図3】本発明の実施例5～7において製造したリチウム複合酸化物のSEM像である。

【図4】本発明の実施例1及び比較例1において製造したリチウム複合酸化物のサイクル特性の結果を示す図である。

【図5】本発明の実施例1及び実施例8において製造したリチウム複合酸化物のサイクル特性の結果を示す図である。

【図6】本発明の実施例1、4、6～7、及び比較例1において製造したリチウム複合酸化物の初期充放電曲線を示す図である。

【図7】本発明の実施例1、4、6～7において製造したリチウム複合酸化物のサイクル特性の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<リチウム複合酸化物>

本実施形態のリチウム複合酸化物は、ニッケルとマンガンのいずれか一方又は両方が特定の金属元素で置換されている。このため、高容量でサイクル特性が良好なリチウム二次電池に有用なリチウム複合酸化物とすることができる。

【0010】

LNMO型のリチウム複合酸化物は、合成条件によってニッケル/マンガン規則配列型（以下、「P4332型」と記載することがある。）又はニッケル/マンガン不規則配列型（以下、「Fd-3m型」と記載することがある。）の空間群をもつ結晶が生成する。

P4332型のリチウム複合酸化物は、リチウム二次電池として用いた場合に容量が大きく、長寿命の電池とすることができるという長所がある。一方、電子伝導性が低いという短所がある。

Fd-3m型のリチウム複合酸化物は、リチウム二次電池として用いた場合に電子伝導率を高くできるという長所がある。一方、容量が小さく、長寿命の電池には不向きであるという短所がある。

【0011】

高容量で、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に有用なリチウム複合酸化物を製造するにあたり、P4332型の長所である高容量特性と、Fd-3m型の長所である高い電子伝導特性を両立できることが好ましい。

【0012】

本実施形態のリチウム複合酸化物は、ニッケルとマンガンのいずれか一方又は両方を特定の金属元素で置換したことにより、元素置換しない場合には結晶学的に空間群Fd-3mに属するリチウム複合酸化物を、元素置換することでその結晶構造の少なくとも一部をP4332型の構造とすることができると考えられる。

このため、元素置換しない場合はFd-3m型のリチウム複合酸化物であって、元素置換することでP4332型の長所である高容量特性も併せ持つリチウム複合酸化物とすることができる。と推察される。

元素置換しないFd-3m型では、マンガンが4V付近で酸化還元することに起因して、低電位でリチウムが抜けてしまうことがエネルギー損失の一因となる。

本実施形態のリチウム複合酸化物は、ニッケル又はマンガンのいずれか一方又は両方を特定の金属元素で置換したことにより、置換した金属元素がマンガンの代わりに還元されるため、マンガンの酸化還元を抑制できると考えられる。

【0013】

さらに、ニッケルとマンガンのいずれか一方又は両方を特定の金属元素で置換することにより、ニッケルとマンガンの電解液への溶出を抑制できるため、サイクル特性を高くすることができる。と推察される。

【0014】

一方、金属元素で置換する前のリチウム複合酸化物には、酸素が欠損した酸素空孔が含まれる。この酸素空孔近傍をリチウムイオンが通過する際に、リチウムイオンが酸素に引

10

20

30

40

50

き寄せられることに起因して、リチウムイオン伝導度が低下する場合がある。

本発明の一つの実施形態においては、酸素空孔をフッ素原子で置換したことにより酸素原子がリチウムイオンを引き寄せる力を低減でき、リチウムイオンの伝導度を向上させることができる」と推察される。

また、酸素空孔をフッ素原子で置換すると、ニッケルとマンガンが電解液中に溶出することを抑制できる。

【0015】

第1実施形態

第1実施形態は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)で示される。

$$LiNi_{a-x}Mn_{2-a-y}M_{x+y}O_{4-b}F_b \cdots (1)$$
 [一般式(1)中、 $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。但し、 x 及び y がともに0の場合を除く。Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

10

【0016】

第1実施形態は、ニッケル及びマンガンのいずれか一方又は両方が金属元素で置換された実施形態である。

上記式(1)において、 $a - x \leq 0.5$ が好ましい。

上記式(1)において、 $2 - a - y \leq 1.45$ が好ましく、 $2 - a - y \leq 1.48$ がより好ましい。

上記式(1)において、 $0 < x + y \leq 0.1$ が好ましく、 $0 < x + y \leq 0.08$ がより好ましい。

上記式(1)において、 $0 \leq b \leq 0.5$ が好ましく、 $0 \leq b \leq 0.25$ がより好ましい。

上記式(1)において、 $x + y$ が上記の特定の範囲であることにより、P4332型の配列を維持したまま、電子伝導性を向上させることができる。

20

【0017】

第2実施形態

第2実施形態は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)-1で示される。

$$LiNi_aMn_{2-a-y}M_yO_{4-b}F_b \cdots (1) - 1$$
 [一般式(1)-1中、 $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。であり、Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

30

【0018】

第2実施形態は、マンガンが金属元素で置換された実施形態である。

上記式(1)-1において、 $2 - a - y \leq 1.45$ が好ましく、 $2 - a - y \leq 1.48$ がより好ましい。

上記式(1)-1において、 $0 < y \leq 0.1$ が好ましく、 $0 < y \leq 0.08$ がより好ましい。

上記式(1)-1において、 $0 \leq b \leq 0.5$ が好ましく、 $0 \leq b \leq 0.25$ がより好ましい。

上記式(1)-1において、 y が上記の特定の範囲であることにより、P4332型の配列を維持したまま、電子伝導性を向上させることができる。

40

【0019】

第3実施形態

第3実施形態は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)-2で示される。

$$LiNi_{a-x}M_xMn_{2-a}O_{4-b}F_b \cdots (1) - 2$$

50

[一般式(1)-2中、 $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ であり、Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

【0020】

第3実施形態は、ニッケルが金属元素で置換された実施形態である。

上記式(1)-2において、 $a - x \leq 0.5$ が好ましい。

上記式(1)-2において、 $2 - a \leq 1.45$ が好ましく、 $2 - a \leq 1.48$ がより好ましい。

上記式(1)-2において、 $0 < x \leq 0.1$ が好ましく、 $0 < x \leq 0.08$ がより好ましい。

上記式(1)-2において、 $0 \leq b \leq 0.5$ が好ましく、 $0 \leq b \leq 0.25$ がより好ましい。

上記式(1)-2において、xが上記の特定の範囲であることにより、P4332型の配列を維持したまま、電子伝導性を向上させることができる。

【0021】

第4実施形態

第4実施形態は、スピネル構造を有するリチウム複合酸化物であって、化学組成を示す一般式が下記式(1)-3で示されることを特徴とするリチウム複合酸化物である。



[一般式(1)-3中、 $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $a - x > 0.4$ 、 $2 - a - y > 1.4$ である。但し、x及びyがともに0の場合を除く。Mは、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Snからなる群より選択される1種以上の金属元素である。]

【0022】

第4実施形態は、ニッケル及びマンガンのいずれか一方又は両方が金属元素で置換され、さらに酸素空孔をフッ素原子で置換した実施形態である。

上記式(1)-3において、 $a - x \leq 0.5$ が好ましい。

上記式(1)-3において、 $2 - a - y \leq 1.45$ が好ましく、 $2 - a - y \leq 1.48$ がより好ましい。

上記式(1)-3において、 $0 < x + y \leq 0.1$ が好ましく、 $0 < x + y \leq 0.08$ がより好ましい。

上記式(1)-3において、 $0 < b \leq 0.5$ が好ましく、 $0 < b \leq 0.25$ がより好ましい。

【0023】

前記第1実施形態～第4実施形態では、特定の金属元素の置換の程度によって、Fd-3m型の結晶構造であってもよく、P4332型の結晶構造であってもよい。容量が大きく、長寿命のリチウム二次電池を得られるという観点から、P4332型の結晶構造であることが好ましい。

前記第1実施形態～第4実施形態では、上記特定の金属元素の中でも、銅又は亜鉛でニッケルとマンガンのいずれか一方又は両方を置換することにより、ニッケルとマンガンの溶出をより抑制することができると考えられる。

さらに、高い出力を実現できるという観点から、銅がより好ましい。

【0024】

第5実施形態

第5実施形態は、前記第1実施形態～第4実施形態のリチウム複合酸化物を撥水性材料で被覆したものである。第5実施形態は、前記第1実施形態～第4実施形態のリチウム複合酸化物の表面に、撥水性材料の被覆層を有する。

第5実施形態は、撥水性材料の被覆層を有することにより、金属元素の電解液中への溶出と、電解液の酸化分解が抑制できると考えられる。

【0025】

10

20

30

40

50

第5実施形態で用いる撥水性材料としては、例えば、有機珪素化合物系材料、炭化水素系材料、フッ素系材料等が挙げられる。

【0026】

(有機珪素化合物系材料)

分子内に炭素 - 珪素結合を多くもつ有機珪素化合物として、具体的には、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、テトラメチルシラン(TMS)、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等を挙げることができ、中でも分子内に炭素 - 珪素結合を多く有するヘキサメチルジシロキサン(HMDSO; $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO; $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOSiH}(\text{CH}_3)_2$)、テトラメチルシラン(TMS; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)が挙げられる。

10

【0027】

(炭化水素系材料)

炭化水素系材料として、メタン、アセチレン、エチレン、およびプロパンを挙げることができ、アセチレン、又はエチレンが好ましい。

【0028】

(フッ素系材料)

フッ素含有有機材料としては、四フッ化炭素、テトラフルオロエチレン、六フッ化エタン、八フッ化プロパン等を挙げることができ、テトラフルオロエチレンが好ましい。

20

【0029】

また、フッ素系材料として好ましいフッ素含有化合物としては、下記一般式(F)-1で表されるフルオロアルキル基を有する化合物が挙げられる。

【0030】

【化1】



[一般式(F)-1中、Xは、フッ素原子または水素原子を表し、nは、1以上の整数である。波線は結合手である。]

30

【0031】

一般式(F)-1中、nは1~20が好ましく、3~10がより好ましく、4~8が特に好ましい。

【0032】

フッ素含有化合物としては、フッ素含有モノマー、フッ素含有シラン化合物、フッ素含有界面活性剤、フッ素含有ポリマー等が挙げられる。

【0033】

フッ素含有モノマーとしては、フルオロアルキル基置換ビニルモノマー、フルオロアルキル基置換開環重合性モノマー等が挙げられる。

40

フルオロアルキル基置換ビニルモノマーとしては、フルオロアルキル基置換(メタ)アクリレート、フルオロアルキル基置換(メタ)アクリルアミド、フルオロアルキル基置換ビニルエーテル、フルオロアルキル基置換スチレン等が挙げられる。

【0034】

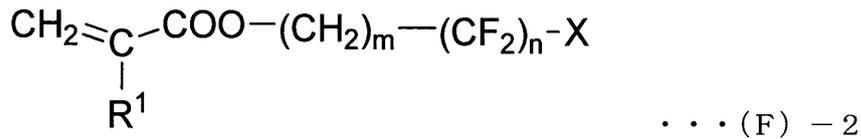
フルオロアルキル基置換開環重合性モノマーとしては、フルオロアルキル基置換エポキシ化合物、フルオロアルキル基置換オキセタン化合物、フルオロアルキル基置換オキサゾリン化合物等が挙げられる。

フッ素含有モノマーとしては、フルオロアルキル基置換(メタ)アクリレートが好ましく、下記一般式(F)-2で表される化合物がより好ましい。

【0035】

50

【化2】



[一般式(F) - 2中、R¹は水素原子またはメチル基であり、Xはフッ素原子又は水素原子であり、mは1～6の整数であり、nは1～20の整数である。]

【0036】

一般式(F) - 2中、mは1～3が好ましく、1または2がより好ましく、nは3～10が好ましく、4～8がより好ましい。 10

【0037】

フッ素含有シラン化合物としては、フルオロアルキル基置換シラン化合物が好ましく、下記一般式(F) - 3で表される化合物が特に好ましい。

【0038】

【化3】



[一般式(F) - 3中、R^fは、エーテル結合またはエステル結合を1個以上含んでもよい炭素数1～20のフッ素化アルキル基であり、R^aはアルコキシ基又はハロゲン原子であり、nは0～10の整数である。] 20

【0039】

R^fは、エーテル結合またはエステル結合を1個以上含んでもよい炭素数1～20のフッ素化アルキル基を表す。R^fとしては、3,3,3-トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル基、3-トリフルオロメトキシプロピル基、3-トリフルオロアセトキシプロピル基等が挙げられる。

【0040】

R^aはアルコキシ基又はハロゲン原子である。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基等が挙げられる。 30

ハロゲン原子としては、Cl、Br、I等が挙げられる。

【0041】

フッ素含有シランカップリング剤としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリアセトキシシラン、ジメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルメトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。 40

【0042】

<リチウム複合酸化物の製造方法>

第1実施形態

第1実施形態のリチウム複合酸化物の製造方法は、リチウム化合物と、少なくともマンガ及びニッケルを含む前駆体と、反応促進剤(フラックス)とを、前記式(1)、(1) - 1～(1) - 3で表される組成比となるように混合し、リチウム混合物を得る混合工程と、混合工程で得られたリチウム混合物を焼成する焼成工程とを含む。

【0043】

[混合工程]

混合工程では、リチウム化合物と、少なくともマンガ及びニッケルを含む前駆体と、 50

反応促進剤（フラックス）とを混合する。混合方法としては、特に限定されることはなく、一般的な混合機を使用することができる。たとえば、シェーカミキサ、Vブレンダ、リボンミキサ、ジュリアミキサ、レーディゲミキサなどを使用することができ、微粉が発生しない程度に十分に混合されればよい。

【0044】

・リチウム化合物

本実施形態で使用するリチウム化合物としては、水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウムおよび炭酸リチウムからなる群より選ばれる1種以上の無水物並びに該1種以上の水和物を挙げることができる。

【0045】

・反応促進剤（フラックス）

本実施形態で使用する反応促進剤（フラックス）としては、具体的には、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 CsCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 及び NH_4Cl などの塩化物、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 SrCO_3 及び BaCO_3 などの炭酸塩、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 などの硫酸塩、 NaF 、 KF 、 NH_4F などのフッ化物、等が挙げられる。

この中でも、 KCl 、 K_2CO_3 、 K_2SO_4 が好ましい。また、反応促進剤を2種以上併用することもできる。

反応促進剤を混合物に含有させる方法特に限定されず、例えば少なくともマンガン及びニッケルを含む前駆体をリチウム化合物と混合するときに反応促進剤を添加すればよい。

反応促進剤は、焼成後のリチウム複合酸化物に残留していてもよく、洗浄、蒸発等により除去されていてもよい。

【0046】

[焼成工程]

焼成工程では、原料である前駆体、リチウム化合物および反応促進剤の混合物を焼成することにより、焼成物であるリチウム複合酸化物の塊状物を得る。

焼成工程における保持温度の一例としては、例えば650 以上900 以下の範囲であることが挙げられる。

前記保持温度で保持する時間は、例えば、0.1～20時間であり、好ましくは0.5～8時間である。

前記保持温度までの昇温速度は、例えば50～400 /時であり、前記保持温度から室温までの降温速度は、通常10～400 /時である。

また、焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスを用いることができるが、大気雰囲気が好ましい。

得られたリチウム複合酸化物の塊状物は、必要に応じてロールミル等の解砕機にて解砕され、残留リチウム成分や反応促進剤を除去するために洗浄され、乾燥に付される。

なお、乾燥粉末は、必要に応じてロールミル等により解砕される。ここで、解砕とは、凝集粒子を分散することや、解きほぐすことをいう。

【0047】

特定の金属元素で、ニッケル又はマンガンのいずれか一方又は両方を置換するための制御方法は、例えば、 LiMn_2O_4 を前駆体として、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, 何らかのLi源を反応させるとNiサイトに入る可能性が高くなると考えられる。

また、 LiNiO_2 を前駆体として、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, 何らかのLi源を反応させるとMnサイトに入る可能性が高くなると考えられる。

また、ポーリング則の理論から、置換する元素のイオン半径によっては、自発的にどちらかのサイトのみを選択的に置換することもできる。

その他、前駆体として金属有機錯体を合成することで、Ni-OとMn-Oのサイトを制御することも可能になると考えられる。

【0048】

第2実施形態

10

20

30

40

50

第2実施形態は、前記第4実施形態のリチウム複合酸化物を製造する実施形態である。

本実施形態は、リチウム化合物と、少なくともマンガン及びニッケルを含む前駆体と、反応促進剤（フラックス）とを、前記式（1）、（1）-1～（1）-3で表される組成比となるように混合し、リチウム混合物を得る混合工程と、混合工程で得られたリチウム混合物を焼成し、リチウム複合酸化物を得る焼成工程と、得られたリチウム複合酸化物と、フッ素化合物とを混合し、焼成するフッ素置換工程と、を有する。

本実施形態における〔混合工程〕と〔焼成工程〕に関する説明は、前記第1実施形態における〔混合工程〕と〔焼成工程〕に関する説明と同様である。

【0049】

〔フッ素置換工程〕

本実施形態において、フッ素置換工程は、〔混合工程〕と〔焼成工程〕とで得られたリチウム複合酸化物と、フッ素化合物とを混合し、この混合物を焼成することでフッ素置換リチウム複合酸化物を得ることができる。

【0050】

・フッ素化合物

本工程で用いるフッ素化合物は、フッ化リチウムが好ましい。

【0051】

・焼成条件

本工程の焼成条件に関する説明は、前記〔焼成工程〕に関する説明と同様である。

中でも、本工程は、大気雰囲気下でまず700～900で5時間～15時間焼成し、さらに酸素雰囲気下で700～900で5時間～15時間焼成することが好ましい。

【0052】

その他の実施形態

リチウム複合酸化物の製造方法のその他の実施形態としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を含む硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、フッ化物、塩化物の内、アルカリ金属としてリチウムを含む塩を少なくとも一つは含む混合物よりなるフラックスと、 $LiNi_aMn_{2-a}O_4F_b$ ($0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$)の原料となるMnとNiを含む酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、金属、合金の内少なくとも一つと、を有する混合物を、200以上、1000以下の熱処理工程を少なくとも一度は施すことで金属板上に形成してもよい。

【0053】

本実施形態では、 $LiNi_aMn_{2-a}O_4F_b$ ($0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$)の原料となるマンガンをニッケルを含む原料（金属原料）をフラックスとともに熱処理する工程を施すことで、緻密な $LiNi_aMn_{2-a}O_4F_b$ ($0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 1$)よりなる膜を金属板表面に一体に形成することができる。

【0054】

本実施形態においては金属原料をフラックスとともに熱処理して金属原料を溶融する工程と、溶融した金属原料を金属板の表面に付着させる工程と、金属原料が金属板の表面に付着した状態で冷却する工程と、を施してなることが好ましい。

【0055】

金属原料をフラックスとともに熱処理して金属原料を溶解する工程を施すことで、高い融点の金属原料の溶解が促進され、比較的簡単に金属原料の溶解物を生じさせることができる。そして、溶解した金属原料を金属板の表面に付着させる工程を施すことで、溶解した金属原料が金属板の表面に付着し、その後の工程で冷却することで、本発明のリチウム複合酸化物を得ることができる。

金属材料及びフラックスについては、所望のリチウム複合酸化物の構造や金属板の構成等から、適宜選択することができる。

【0056】

溶解した金属原料を金属板の表面に付着させる方法は、限定されるものではなく、溶解

10

20

30

40

50

した金属原料等の蒸気を付着させる方法，溶解した金属原料等を金属板に塗布する方法，金属板の表面上で金属原料等の溶解を生じさせる方法等の方法をあげることができる。

【0057】

<撥水性材料の被覆層の形成方法>

リチウム複合酸化物の表面に撥水性材料の被覆層を形成する方法は、合剤電極の製造前に、リチウム複合酸化物の表面に撥水材料の被覆層を形成してもよく、リチウム複合酸化物とその他の合剤を混合した後に該混合物の表面に撥水材料の被覆層を形成してもよく、あらかじめ合剤電極を製造し、該合剤電極の表面に撥水性材料の被覆層を形成してもよい。

電極の製造を容易とする観点から、合剤電極を製造した後に該合剤電極表面に撥水性材料の被覆層を形成することが好ましい。

【0058】

撥水性材料の被覆層を形成する方法としては、例えば、塗布法、気相法、液相法等が挙げられる。本発明においては気相法が好ましく、気相法としては、真空蒸着法、スパッタ法、化学気相成長(CVD)法及びプラズマ化学気相法が挙げられる。

【0059】

<リチウム二次電池用正極>

本実施形態のリチウム二次電池用正極は、上記した本発明のリチウム複合酸化物を有すること以外は限定されるものではない。

本実施形態の正極は、まず本発明のリチウム複合酸化物、導電材およびバインダーを含む正極合剤を調整することで製造することができる。

【0060】

(導電材)

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック(例えばアセチレンブラック)、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率および出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、および正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

【0061】

(バインダー)

本実施形態の正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVdFということがある。)、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEということがある。)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；を挙げることができる。

【0062】

正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPということがある。)などのアミド系溶媒；が挙げられる。

【0063】

<リチウム二次電池>

本発明のリチウム二次電池は、上記した本発明のリチウム複合酸化物を用いること以外は限定されるものではない。

すなわち、本発明のリチウム二次電池は、上記したリチウム二次電池用正極を有するこ

10

20

30

40

50

と以外は、従来公知のリチウム二次電池と同様の構成とすることができる。本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、電解液、その他必要な部材を有する構成とすることができる。

【0064】

(負極)

負極の活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる化合物を単独乃至は組み合わせる用いることができる。リチウムイオンを吸蔵及び放出できる化合物の一例としては、リチウム等の金属材料、チタン、ケイ素、スズ等を含む合金材料、グラファイト、コークス、有機高分子化合物焼成体又は非晶質炭素等の炭素材料、その他、酸化ケイ素、 LiCoN 、 CuO 、 V_2O_5 などのセラミック材料が挙げられる。

10

これらの活物質は単独で用いるだけでなく、これらを複数種類混合して用いることもできる。これらの物質のうち、負極活物質として、チタン含有酸化物(たとえば、ブロンズ構造の酸化チタンである $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、チタン酸リチウムである $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)を用いることが好ましい。

例えば、負極活物質としてリチウム金属箔を用いる場合、銅等の金属からなる集電体の表面にリチウム箔を圧着することで形成できる。

【0065】

また、負極活物質として合金材料、炭素材料を用いる場合は、負極活物質と結着材、導電助剤等を水、N-メチルピロリドン等の溶媒中で混合した後、銅等の金属からなる集電体上に塗布され形成することができる。上記結着材としては、高分子材料から形成されることが望ましく、リチウム二次電池内の雰囲気において化学的・物理的に安定な材料であることが望ましい。

20

【0066】

例えば、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)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ポリイミド(PI)、フッ素ゴム等が挙げられる。

また導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラフェン、非晶質炭素等などが例示できる。また、導電性高分子ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセンなどが例示できる。

30

【0067】

電解液は、正極及び負極の間のイオンなどの荷電担体の輸送を行う媒体であり、特に限定しないが、リチウムイオン二次電池が使用される雰囲気下で物理的、化学的、電氣的に安定なものが望ましい。

【0068】

(電解液)

例えば、電解液としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ の中から選ばれた1種以上を支持電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が好ましい。

40

【0069】

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、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等及びこれらの混合物が例示できる。中でもカーボネート系溶媒を含む電解液は、高温での安定性が高いことから好ましい。また、ポリエチレンオキサイドなどの固体高分子に上記の電解質を含んだ固体高分子電解質やリチウムイオン伝導性を有するセラミック、ガラス等の固体電解質も使用可能である。

【0070】

50

正極と負極との間には、電気的な絶縁作用とイオン伝導作用とを両立する部材であるセパレータを介装することが望ましい。電解質が液状である場合にはセパレータは、液状の電解質を保持する役割をも果たす。セパレータとしては、多孔質合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）やガラス繊維からなる多孔質膜、不織布が例示できる。更に、セパレータは、正極及び負極の間の絶縁を担保する目的で、正極及び負極よりも更に大きい形態を採用することが好ましい。

【0071】

正極、負極、電解質、セパレータなど何らかのケース内に収納することが一般的である。ケースは、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作成することができる。すなわち、本発明のリチウム二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。また、本発明のリチウム二次電池のケースについても限定されるものではなく、金属製あるいは樹脂製のその外形を保持できるケース、ラミネートパック等の軟質のケース等、種々の形態の電池として使用できる。

10

【実施例】

【0072】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0073】

< Cu置換リチウム複合酸化物の製造 >

20

実施例 1

リチウム複合酸化物のリチウム源として塩化リチウムを、ニッケル源として硝酸ニッケル六水和物を、マンガン源として硝酸マンガン六水和物を、銅源として硝酸銅三水和物を、Li : Ni : Mn : Cuのモル比が1.0 : 0.50 : 1.49 : 0.01となるように混合した。フラックスとして、塩化リチウムと塩化カリウムの混合液を用いた。

これらをアルミナ製のるつぼに投入した。

【0074】

るつぼを電気炉内に入れ、加熱温度：15 /分、保持時間：10時間、保持温度：900、冷却速度：200 /時間、停止温度：500の条件で加熱処理をした。

加熱処理後、温水に浸漬してフラックスを除去した。これにより、実施例1ではLiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O₄のCu置換リチウム複合酸化物を得た。

30

【0075】

実施例 2

Li : Ni : Mn : Cuのモル比が1.0 : 0.49 : 1.50 : 0.01となるように混合したこと以外は、上記実施例1と同様の方法によりCu置換リチウム複合酸化物を得た。実施例2では、LiNi_{0.49}Cu_{0.01}Mn_{1.5}O₄のCu置換リチウム複合酸化物を得た。

【0076】

実施例 3

Li : Ni : Mn : Cuのモル比が1.0 : 0.495 : 1.495 : 0.01となるように混合したこと以外は、上記実施例1と同様の方法によりCu置換リチウム複合酸化物を得た。実施例3では、LiNi_{0.495}Mn_{1.495}Cu_{0.01}O₄のCu置換リチウム複合酸化物を得た。

40

【0077】

実施例 4

Li : Ni : Mn : Cuのモル比が1.0 : 0.5 : 1.45 : 0.05となるように混合したこと以外は、上記実施例1と同様の方法によりCu置換リチウム複合酸化物を得た。実施例4では、LiNi_{0.5}Mn_{1.45}Cu_{0.05}O₄のCu置換リチウム複合酸化物を得た。

【0078】

50

< Zn置換リチウム複合酸化物の製造 >

実施例 5

リチウム複合酸化物のリチウム源として塩化リチウムを、ニッケル源として硝酸ニッケル六水和物を、マンガン源として硝酸マンガン六水和物を、亜鉛源として硝酸亜鉛六水和物を、 $Li : Ni : Mn : Zn$ のモル比が $1 : 0.5 : 1.49 : 0.01$ となるように混合した。フラックスとして、塩化リチウムと塩化カリウムの混合液を用いた。

これらをアルミナ製のるつぼに投入した。

【0079】

るつぼを電気炉内に入れ、加熱温度： 15 /分、保持時間： 10 時間、保持温度： 900 、冷却速度： 200 /時間、停止温度： 500 の条件で加熱処理をした。

加熱処理後、温水に浸漬してフラックスを除去した。これにより、実施例 5 では、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Zn_{0.01}O_4$ の Zn置換リチウム複合酸化物を得た。

【0080】

< フッ素置換リチウム複合酸化物の製造 >

実施例 6

リチウム複合酸化物のリチウム源として塩化リチウムを、ニッケル源として硝酸ニッケル六水和物を、マンガン源として硝酸マンガン六水和物を、銅源として硝酸銅三水和物を、 $Li : Ni : Mn : Cu$ のモル比が $1 : 0.5 : 1.49 : 0.01$ となるように混合した。フラックスとして、塩化カリウムを用いた。

これらをアルミナ製のるつぼに投入した。

るつぼを電気炉内に入れ、加熱温度： 15 /分、保持時間： 10 時間、保持温度： 900 、冷却速度： 200 /時間、停止温度： 500 の条件で加熱処理をした。

加熱処理後、温水に浸漬してフラックスを除去した。これにより、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O_4$ の Cu置換リチウム複合酸化物を得た。

【0081】

次に、前記で得られた $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O_4$ の Cu置換リチウム複合酸化物と、塩化カリウムとフッ化リチウムの混合液とを大気雰囲気下、 800 で 10 時間焼成し、さらに、酸素雰囲気下、 700 で 10 時間焼成し、実施例 6 では目的の $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O_{4-b}F_b$ ($0 < b < 1$)のフッ素置換リチウム複合酸化物を得た。

【0082】

実施例 7

実施例 6 と同様の方法により、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O_{4-b/2}F_{b/2}$ ($0 < b < 1$)の F置換リチウム複合酸化物を得た。

【0083】

比較例 1

リチウム複合酸化物のリチウム源として塩化リチウムを、ニッケル源として硝酸ニッケル六水和物を、マンガン源として硝酸マンガン六水和物を、 $Li : Ni : Mn$ のモル比が $1 : 0.5 : 1.5$ となるように混合したこと以外は、上記実施例 1 と同様の方法によりリチウム複合酸化物を得た。比較例 1 では、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ のリチウム複合酸化物を得た。

【0084】

< 撥水材料被覆リチウム複合酸化物の製造 >

実施例 8

ステンレスの密閉容器内にスクリー管及び PFA ジャーを設置した。トリデカフルオロ $1,1,2,2$ -テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン (FAS) $200 \mu L$ をスクリー管に入れ、上記実施例 1 のリチウム複合酸化物 $1.0 g$ を PFA ジャーに入れて密閉した。

その密閉容器を、 150 の恒温器に入れ、保持時間を 15 時間とし、撥水材料被覆リチウム複合酸化物を製造した。

10

20

30

40

50

【0085】

<コイン型電池の製造>

本実施例及び比較例のリチウム複合酸化物を、リチウムイオン二次電池の正極として用いたコイン型のリチウムイオン二次電池を製造した。

【0086】

図1は、作成したコイン型電池10の断面図である。正極1として上記で作製した実施例1～8、比較例1のリチウム複合酸化物をそれぞれ用いた。

上記の方法で得られたリチウム複合酸化物（正極活物質）と導電材（デンカブラック）とバインダー（ポリフッ化ビニリデン）とを、正極活物質：導電材：バインダー＝90：5：5（質量比）の組成となるように加えて混練することにより、ペースト状（粘度；5・12 Pa・s）の正極合剤を調製した。正極合剤の調製時には、N-メチル-2-ピロリドンを有機溶媒として用いた。

得られた正極合剤を、集電体となる厚さ20 μmのAl箔に塗布して150℃で8時間真空乾燥を行い、正極を得た。この正極の電極面積は1.65 cm²とした。

つまり、正極1は、リチウム複合酸化物よりなる正極活物質1bがアルミ箔よりなる集電体1aの表面に一体に形成されている。

負極2は、リチウム金属よりなる負極活物質2bが負極集電体2aの表面に一体に形成されている。

電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを質量比で7：3になるように混合した有機溶媒に、LiPF₆を1.0 mol/Lの濃度となるように添加した非水溶媒電解液3を用いた。

【0087】

正負極間にセパレータ7（ポリエチレン製の多孔質膜）を挟持した発電要素を上述の非水電解液と共にステンレス製のケース（正極ケース4と負極ケース5から構成されている）中に収納した。正極ケース4と負極ケース5とは正極端子と負極端子とを兼ねている。正極ケース4と負極ケース5との間にはポリプロピレン製のガスケット6を介装することで密閉性と正極ケース4と負極ケース5との間の絶縁性とを担保した。

以上により、本実施例のコイン型のリチウムイオン二次電池が製造された。

【0088】

<評価>

SEM

製造された実施例1～7のリチウム複合酸化物の断面をSEMで観察した。実施例1～4の撮影されたSEM写真を図2に、実施例5～7の撮影されたSEM写真を図3に示す。

実施例1～7のいずれにおいても、八面体形状の結晶とその凝集体が観察された。

【0089】

初期放電容量

実施例1～6、比較例1の0.2 Cの電流密度における初期放電容量は下記表1に示すとおりである。

【0090】

【表 1】

	初期放電容量(mAh・g ⁻¹)
実施例 1	138
実施例 2	135
実施例 3	131
実施例 4	134
実施例 5	101
実施例 6	136
比較例 1	126

10

【0091】

表 1 に記載のとおり、実施例 1 ~ 5 のリチウム複合酸化物を用いた二次電池は、初期放電容量が比較例 1 に比べて高かった。

20

また、FAS で被覆した実施例 6 のリチウム複合酸化物は、実施例 1 ~ 5 と同等の初期放電容量を示した。

【0092】

図 6 に、比較例 1、実施例 1、実施例 4、実施例 6 ~ 7 の充放電曲線を示す。図 6 に示す通り、実施例 1、4 のリチウム複合酸化物は、比較例 1 のリチウム複合酸化物に比べて初期放電容量が高かった。

さらに、フッ素置換を行った実施例 6、7 はさらに高い初期放電容量を示した。

【0093】

サイクル特性

30

実施例 1 と比較例 1 について、2C の電流密度における低電流モードにおける 1000 回のサイクル試験にて寿命評価を実施した。その結果を図 4 に示す。

図 4 に示すとおり、実施例 1 は比較例 1 に比べて優れた容量維持率を示した。

実施例 1 と実施例 8 について、2C の電流密度における低電流モードにおける 1000 回のサイクル試験にて寿命評価を実施した。その結果を図 5 に示す。

図 5 に示すとおり、実施例 1 と実施例 8 とを比較すると、FAS で被覆した実施例 8 の方がよりサイクル特性が良好であった。

図 7 に、実施例 1、実施例 4、実施例 6 ~ 7 の負荷特性結果を示す。

図 7 に示す通り、実施例 4、6 ~ 7 のリチウム複合酸化物は、実施例 1 のリチウム複合酸化物によりもサイクル特性がより良好であった。

40

さらに、フッ素置換を行った実施例 6、7 はさらに高い負荷特性を示した。

【符号の説明】

【0094】

1 : 正極、1 a : 正極集電体、1 b : 正極活物質、2 : 負極、2 a : 負極集電体、2 b : 負極活物質、3 : 電解液、4 : 正極ケース、5 : 負極ケース、6 : ガスケット、7 : セパレータ、10 : コイン型電池

【 図 1 】

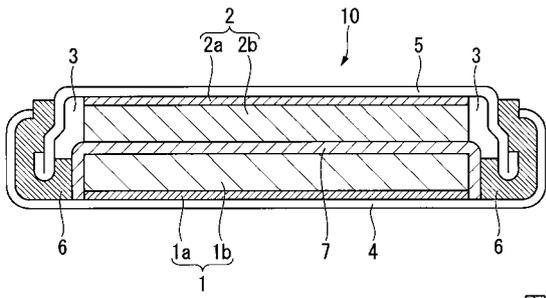


図 1

【 図 2 】

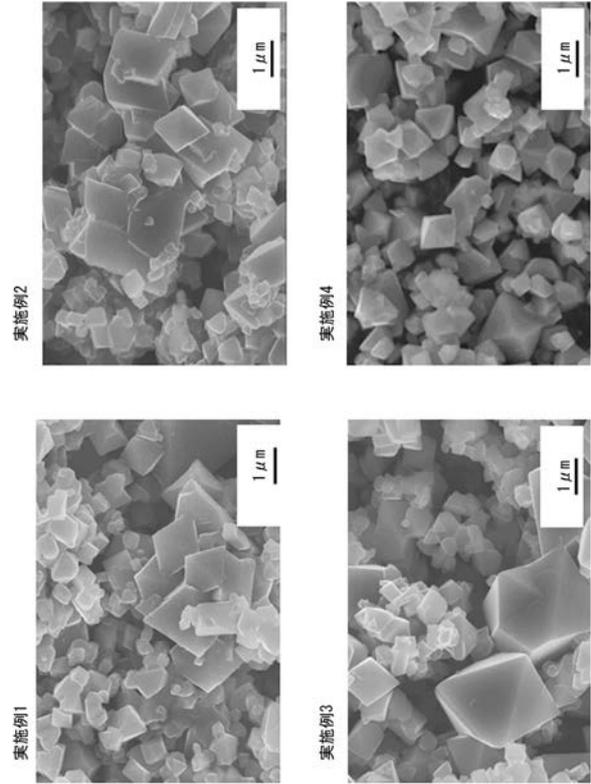


図 2

【 図 3 】

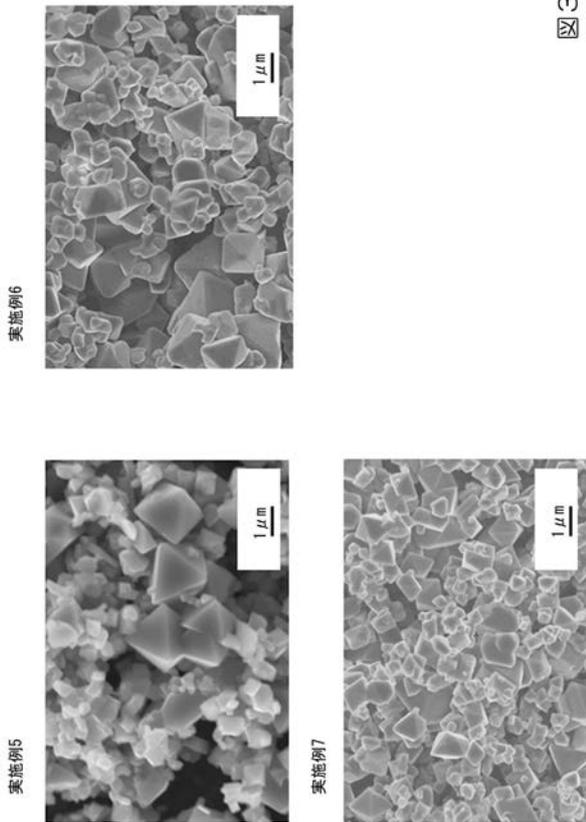


図 3

【 図 4 】

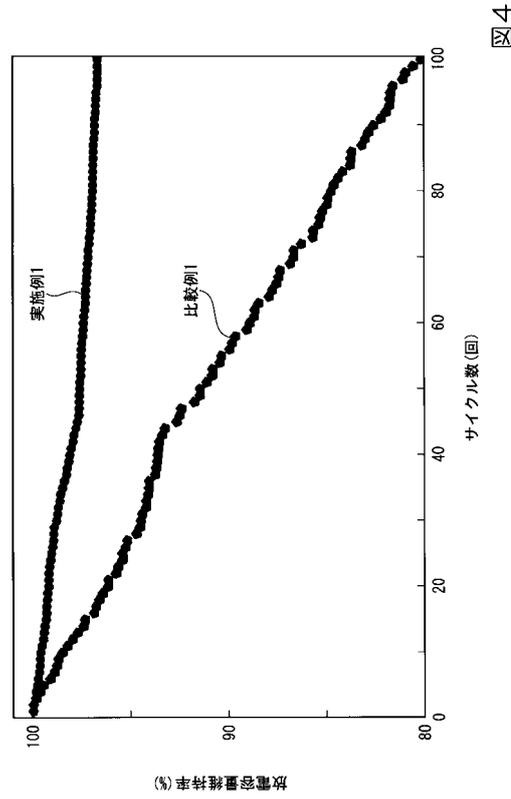


図 4

【 図 5 】

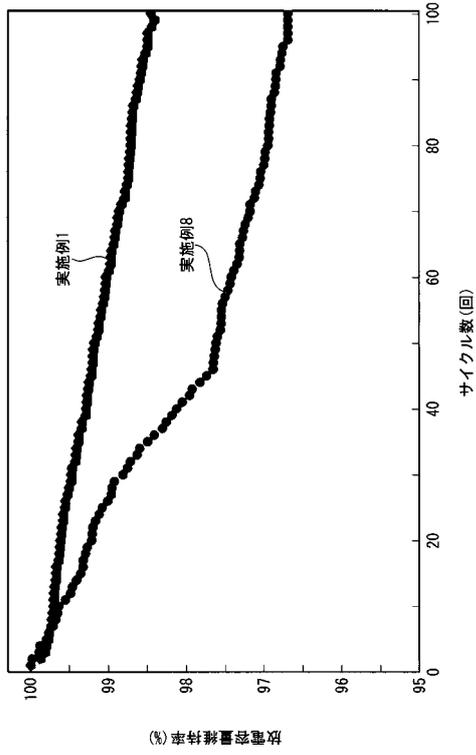


図 5

【 図 6 】

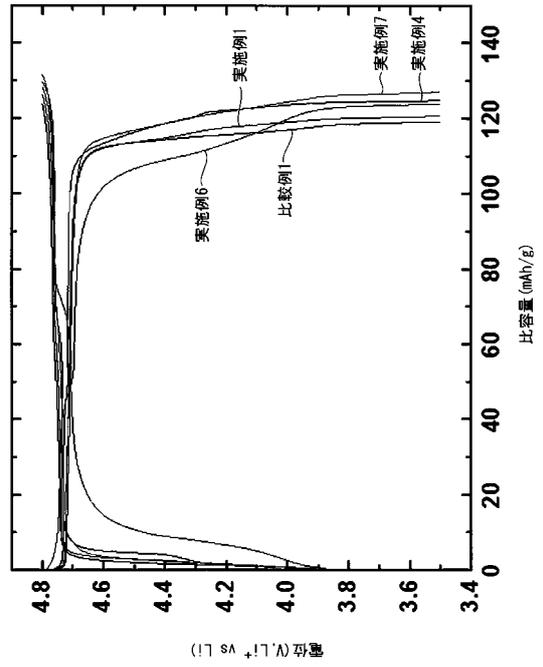


図 6

【 図 7 】

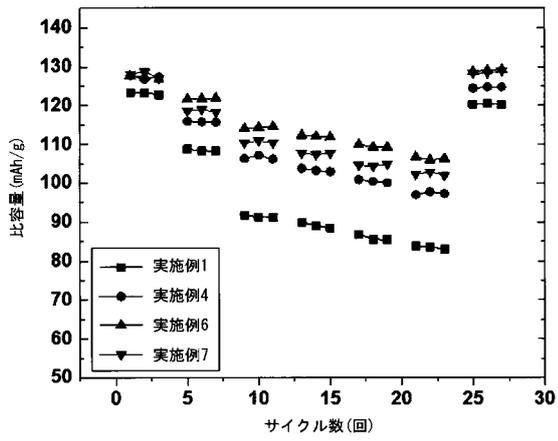


図 7

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA06 AB01 AC06 AD03 AD06 AE06 AE07
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 CB12 EA10 EA24 FA18 HA02 HA13