

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

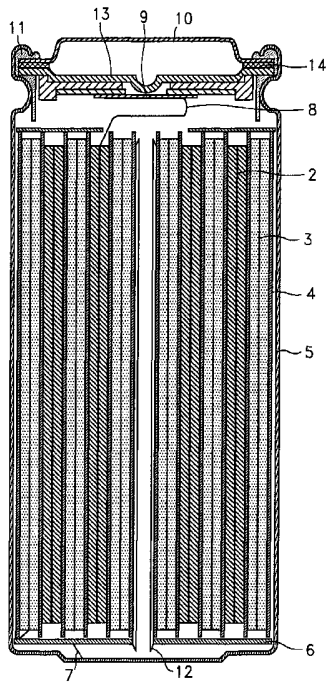
(10) 国際公開番号
WO 02/082574 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/58, 4/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02776
- (22) 国際出願日: 2002年3月22日 (22.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-100642 2001年3月30日 (30.03.2001) JP
特願2001-100641 2001年3月30日 (30.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 齋藤 崇実 (SAITO, Takamitsu) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP). 山本 佳克 (YAMAMOTO, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒963-0531 福島県郡山市日和町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内 Fukushima (JP). 畑ヶ 真次 (HATAKE, Shinji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

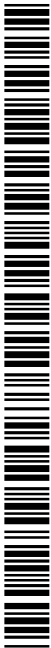
(54) 発明の名称: 非水電解質電池及びその製造方法、並びに正極活物質及びその製造方法



(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic cell comprising a positive electrode with a positive electrode active material, a negative electrode with a negative electrode active material, and a nonaqueous electrolyte. When the initial charging capacity per gram of the positive electrode active material is C_c [mAh/g], the weight of the positive electrode active material is C_w [g], the initial charging capacity per gram of the negative electrode active material is A_c [mAh/g], the initial discharging capacity is A_d [mAh/g], and the weight of the negative electrode active material is A_w [g], the value of X [%] expressed by Formula 16 is in the range of $20 < X < 50$, so that deterioration in capacity in accordance with a charging/discharging cycle is suppressed.

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式16})$$

[続葉有]



WO 02/082574 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

— 補正書

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池であり、正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mA h / g]、正極活物質の重量を C_w [g]、負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mA h / g] 及び初回放電容量を A_d [mA h / g]、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式16で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲であることにより、充放電サイクルに伴う容量劣化を抑える。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式16})$$

明細書

非水電解質電池及びその製造方法、並びに正極活物質及びその製造方法

技術分野

本発明は、電池反応に非水電解質を用いる非水電解質電池及びその製造方法、並びに正極活物質の製造方法に関し、さらに詳しくは、好適な電池特性が得られる非水電解質電池及びその製造方法、並びに正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

リチウムイオン二次電池は、軽量、高エネルギー密度という特徴からノート型パソコン、携帯電話、カムコーダーなどのモバイル機器に広く使用されている。現在、一般的に実用化されているリチウムイオン二次電池では、正極活物質に層状岩塩構造の LiCoO_2 が用いられているが、コバルトは資源的に乏しく高価であることから、これに代わる正極活物質が模索されている。このようななかで LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 は4V級の正極活物質として機能することが知られており、次世代の活物質として期待されている。

しかしながら、 LiNiO_2 は結晶構造の不安定性から実用化が遅れており、一部の機種で採用されるに留まっている。また、今後電気自動車等の大型電池が必要とされる分野では LiCoO_2 、 LiNiO_2 ではコストが高く、信頼性が低くなる事が予想されることから、コストが低く、信頼性の高いスピネル型のリチウムマンガン複合酸化物(LiMn_2O_4)を使用した電池の開発が行われている。

しかしながら、上述したリチウムイオン二次電池では、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造が不安定であることから、充放電を繰り返すと電池容量が低下してしまう虞がある。

また、このリチウムイオン二次電池では、高温貯蔵した際に、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極からマンガンが電解液中に溶出してしまい、

この溶出したマンガンが負極上に析出してしまふ。これにより、リチウムイオン二次電池では、負極上に析出したでマンガンが被膜となって充放電にともなうリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを妨げることから、電池容量が低下してしまふ虞がある。

発明の開示

本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、充放電サイクルに伴う容量劣化を抑えることを可能にした非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、充放電や高温貯蔵された場合でも正極性能が優れた正極活物質及びその製造方法、並びにこの正極活物質を用いた非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明に係る非水電解質電池は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーピング・脱ドーピング可能な負極活物質を含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池である。そして、この非水電解質電池は、正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mA h / g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とし、負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mA h / g]、初回放電容量を A_d [mA h / g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式1で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲であることを特徴とする。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式1})$$

この非水電解質電池では、正極活物質と負極活物質とが式1を満たすようにその割合が調整されているので、正極活物質の容量減少が激しい領域が使われなくなる。

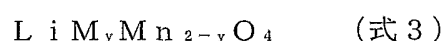
また、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーピング・脱ドーピング

可能な負極活物質を含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法である。そして、この非水電解質電池の製造方法は、正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mA h / g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とし、負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mA h / g]、初回放電容量を A_d [mA h / g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式2で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲を満たすように、正極活物質及び負極活物質の量を調整することを特徴とする。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式2})$$

この非水電解質電池の製造方法では、式1を満たすように正極活物質と負極活物質との割合が調整することで、正極活物質の容量減少が激しい領域が使われなくなる。

さらに、本発明に係る正極活物質は、マンガン (Mn) の一部が遷移金属Mで置換されている式3に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴としている。

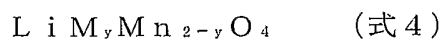


この式3におけるマンガン (Mn) が置換される遷移金属Mとしては、クロムが好適である。

この正極活物質では、マンガン (Mn) の一部がクロム等の遷移金属Mに置換されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物であることから、高温や電圧に対する安定性が優れているといった良好な正極性能が得られる。

さらにまた、本発明に係る正極活物質の製造方法は、リチウム (Li) を含有する化合物と、マンガン (Mn) 及び／又はマンガン (Mn) を含有する化合物と、遷移金属M及び／又は遷移金属Mを含有する化合物とを所定の割合で混合し、所定の温度で焼成することにより、マンガン (Mn) の一部が遷移金属Mで置換

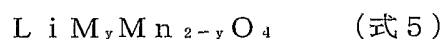
されている式4に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造することを特徴としている。



この式4においては、マンガン(Mn)が置換される遷移金属Mを、クロムにすることが望ましい。

この正極活物質の製造方法では、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造するに際し、マンガン(Mn)の一部をクロム等の遷移金属Mに置換することから、高温や電圧に対する安定性が優れている良好な正極性能を有する正極活物質が製造される。

さらにまた、本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される電解質とを備えている。そして、この非水電解質電池は、正極活物質がマンガン(Mn)の一部が遷移金属Mで置換されている式5に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴としている。

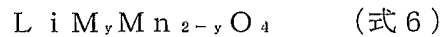


この式5においてマンガン(Mn)が置換される遷移金属Mとしては、クロムが好適である。

この非水電解質電池では、正極活物質がマンガン(Mn)の一部がクロム等の遷移金属Mに置換されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物であり、高温貯蔵や充放電される際の正極活物質の安定性が優れていることから、正極活物質の劣化が抑制され、電池特性の向上が図られる。

さらにまた、本発明に係る非水電解質電池の製造方法は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される電解質とを備えた電池を製造する。そして、この非水電解質電池の製造方法は、正極活物質として、マンガン(Mn)の一部が遷移金属Mで置換されている式6に示される

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いることを特徴としている。



この式6においては、マンガン(Mn)が置換される遷移金属Mを、クロムにすることが望ましい。

この非水電解質電池の製造方法では、正極活物質にマンガン(Mn)の一部がクロム等の遷移金属Mに置換されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いることにより、高温や電圧に対して優れた安定性を示す正極活物質を有する正極となることから、高温貯蔵や充放電される際の正極の劣化が抑制され、電池特性の向上が図られた非水電解質電池が製造される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明が適用された非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。

図2は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた電池について、放電深度と容量維持率との関係を示す特性図である。

図3は、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いたコイン型電池の放電深度とMnの溶出量との関係を示した特性図である。

図4は、本発明に係る正極活物質の製造工程図である。

図5は、同非水電解液電池の他の構成例を示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、第1の実施の形態として、本発明を適用した非水電解質電池及びその製造方法について詳細に説明する。

図1は、本発明の非水電解質電池の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5内部に装填されてなる。

上記正極 2 は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

正極活物質には、一般式 $LiMn_{2-x-y}M_yO_4$ で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物がその全部または一部に用いられる。ここで、式中、 $x \geq 0.9$ であり、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ である。また、M は Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種類以上の元素である。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物をリチウムコバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物と混合して使用してもよい。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の基本的な組成は $LiMn_2O_4$ と表記されるが、Mn の一部を Mn 以外の元素で置き換えたものや、O の一部を O 以外の元素で置き換えたものもスピネル型リチウムマンガン複合酸化物に含むこととする。

また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

負極 3 は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

負極活物質としては、炭素材料または合金材料が用いられる。炭素材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能なものであれば良く、 2000°C 以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を 3000°C 近くの高温で処理した人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性材料が用いられる。例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭などが使用可能である。

また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。電解質としては、非

水溶媒に溶解し、イオン導電性を示すリチウム塩であれば特に限定されることなく使用することができる。具体的には、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を挙げることができ、これらは1種類を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

非水溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル等を挙げることができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。

ここで、本発明者らは、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合に、高温保存時の容量劣化が、図2に示すような傾向で起こることを突き止めた。なお、図2では、電池を60℃で125時間保存した後、2サイクル目について高温保存前の放電容量に対する放電容量維持率を示している。そして、図2にも示されるように正極活物質の放電深度が50%以上の領域では容量減少が激しいため、この領域に相当する部分の正極活物質を使用しないことが好ましいとの知見に想到した。そして、本発明者らは、このことを実現するために正極活物質と負極活物質とのバランスを最適化することを考えた。

すなわち、一般に、リチウムイオン電池に使用される負極活物質は、初回の充電容量が放電容量よりも大きい。電池を設計する際に負極活物質を正極活物質に比べて過剰にすると、その量に応じて負極の不可逆容量が大きくなり、正極放電容量のうち深い放電側の一部が使用されなくなる。つまり、負極活物質の不可逆容量が、正極活物質の充電容量の50%より小さくなるように電池を設計すると、容量減少が激しい放電深度が50%以上の領域が使われなくなるため、電池のサイクル特性が向上する。

しかしながら、放電深度が50%以上の領域をまったく使わないようにすると、非水電解液電池1の放電容量が著しく減少してしまうので、実際には、放電深度

が50%～80%以上程度の領域を使わないようにすることが好ましい。

以上のことを式を用いて説明すると、まず正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mA h / g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とする。また、負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mA h / g]、初回放電容量を A_d [mA h / g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] とする。このとき、本発明に係る非水電解液電池1は、下記に示す式7で表される X [%] の値、すなわち正極充電容量に対する負極不可逆容量の割合が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲を満たすように正極活物質及び負極活物質の量が調整されている。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式7})$$

このように、正極活物質のうち放電深度が50%以上の深い放電部分の使用を避けるように、正極活物質と負極活物質とのバランスを調整することで、容量減少が激しい領域の使用を避けることができる。これにより非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。なお、式7において、 X の値が20 [%] よりも小さいと、活物質のうち充放電に使われる部分が少なくなり電池の容量低下をもたらすおそれがある。また、 X の値が50 [%] よりも小さいと、容量減少が激しい放電深度が50%以上の領域が使われることになり、電池のサイクル特性低下につながる。

そして、このような非水電解液電池1は、つぎのようにして製造される。正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

ここで、本発明では、下記に示す式8で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq$

50の範囲を満たすように正極活物質及び負極活物質の量を調整する。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式8})$$

ここで、式8中 C_c は正極活物質のグラム当たりの初回充電容量 [mA h / g] であり、 C_w は正極活物質の重量 [g] である。また、 A_c は負極活物質のグラム当たりの初回充電容量 [mA h / g] であり、 A_d は初回放電容量 [mA h / g] である。そして、 A_w は負極活物質の重量 [g] である。

負極活物質と正極活物質とのバランスを、式8に示すように調整することで、容量減少が激しい領域の正極活物質の使用を避けることができる。これにより非水電解液電池1のサイクル特性を向上することができる。

以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

次に、その内側にニッケルめっきを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液電池1の外部正極となる。

次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液電池1が作製される。

なお、この非水電解液電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内

部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置 13 及び電池内部の温度上昇を防止するための PTC 素子 14 が設けられている。

このようにして得られる非水電解液電池 1 は、負極活物質と正極活物質とのバランスが調整されているので、正極活物質のうち、容量減少が激しい領域の使用が避けられ、これによりサイクル特性に優れたものとなる。

次に、第 2 の実施の形態として、本発明を適用した正極活物質及びその製造方法、これを用いた非水電解液電池及びその製造方法について説明する。

本発明の正極活物質は、一般式 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ で表され、マンガン（以下、Mn とする。）の一部が遷移金属 M で置換されているスピネル型リチウムマンガ複合酸化物である。

このように、Mn の一部が遷移金属 M によって置換されているスピネル型リチウムマンガ複合酸化物では、高温保存や電圧に対する安定性が非常に優れている。したがって、この複合酸化物を正極活物質として使用する電池では、高温保存や充放電された場合でも、正極活物質の安定性が非常に優れていることから Mn が溶出して負極上に析出し、Mn を含有した被膜となることを抑える。これにより、負極でリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを妨げることなく、電池容量や充放電特性等の電池特性の劣化を抑制することができる。

そして、このスピネル型リチウムマンガ複合酸化物における Mn の一部を置換する遷移金属 M としては、クロム（以下、Cr とする。）等が挙げられる。また、この遷移金属 M の価数 y の範囲は、0.15 以上、0.2 以下とすることが好ましい。なお、以下の説明では、遷移金属 M として Cr を用いた場合を例に挙げて述べるが、本発明は、Cr 以外の遷移金属 M についても適用可能である。

ここで、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を正極活物質としてコイン型電池を作製し、この電池の 60℃における放電深度に対して正極活物質の Mn が溶出した量を測定した実験結果について述べる。

コイン型電池を作製するには、まず、正極活物質となる $LiMn_2O_4$ 等と、結着剤となるポリフッ化ビニリデン等と、導電材となるグラファイト等を所定の配合比で混合して正極合剤を調製する。次に、この正極合剤を溶剤となる N-メチル-2-ピロリドン等に分散させて正極合剤塗液にする。次に、この正極合

剤塗液を集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔等の一主面に均一な厚みになるように塗布、乾燥させる。次に、ロールプレス機で圧縮成形した後に、 $\phi 15\ \text{mm}$ 程度の円盤状に打ち抜き正極を作製する。

次に、厚み $1\ \text{mm}$ 程度の金属リチウムを正極より若干大きくなるように円盤状に打ち抜き負極を作製する。次に、これらの正極及び負極を、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に電解質として LiPF_6 を溶解させた電解液と一緒に $\phi 20\ \text{mm}$ 程度、厚み $1.6\ \text{mm}$ 程度の外装材に封入する。以上のようにしてコイン型電池を作製した。

そして、以上のように作製したコイン型電池において、放電深度に対する正極活物質からの Mn の溶出量を測定するには、先ず、コイン型電池を所定の電流値で $4.2\ \text{V}$ まで充電し、所定の電流値で $3.0\ \text{V}$ まで放電する充放電を2回行う。次に、コイン型電池を所定の電流値で $4.2\ \text{V}$ まで充電した後に、所定の放電深度になるまで所定の電流値で放電し、 60°C の雰囲気中で 125 時間保存する。次に、保存後のコイン型電池を所定の電流値で $4.2\ \text{V}$ まで充電し、所定の電流値で $3.0\ \text{V}$ まで放電する充放電を3回行う。次に、このコイン型電池を解体し、負極となる金属リチウムの表面を硝酸溶液で溶解し、試料溶液とする。次に、この試料溶液中の Mn の定量を誘導結合プラズマを用いた発光分光分析方法により行う。以上のようにして正極活物質からの Mn の溶出量を測定した。

以上のような方法により測定したコイン型電池の 60°C における放電深度と、 Mn の溶出量との関係を図3に示す。なお、図3は、 60°C におけるコイン型電池の放電深度と Mn の溶出量との関係を示した特性図である。

図3に示す特性図から、放電深度が 0% 、すなわち $4.2\ \text{V}$ の充電状態から放電深度 40% につれて Mn の溶出量は減少していくが、放電深度 40% から急激に Mn の溶出量が増加し、放電深度 80% で Mn の溶出量は最大値となり、放電深度 80% から放電深度 100% 、すなわち $3.0\ \text{V}$ の放電状態になるにつれて Mn の溶出量が急激に減少していることがわかる。

図3には、コイン型電池の正極活物質に Mn の一部が遷移金属 M で置換されていないスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた場合の Mn の溶出量を測定した結果が示されている。

一方、本発明を適用した正極活物質では、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物のMnの一部がCr等の遷移金属Mで置換されていることにより、高温貯蔵や充電に対する安定性が向上し、これにより、Mnの溶出量を大幅に抑制することができる。好ましいとされるMnの溶出量は、0.035%以下で、さらに、好ましくは0.03%以下である。これにより、この複合酸化物を正極活物質として使用する電池では、高温保存や充放電された場合でも、正極活物質からMnが溶出して負極上に析出し、Mnを含有した被膜となることが抑えられる。したがって、負極でリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを妨げることなく、電池容量や充放電特性等の電池特性の劣化を抑制することができる。

このような、Mnの一部がCr等の遷移金属Mによって置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造するには、図4に示すように、先ず、step-1の第1の混合工程で、原材料である例えば、炭酸リチウム、二酸化マンガン、酸化クロム等を所定の比率になるようにそれぞれ秤量し、ミキサーで十分に混合する。次に、step-2の第1の合成工程で、混合した原材料を例えば電気炉等の焼成炉にて750℃の空気雰囲気中で12時間焼成し、第1の焼成物を合成する。

次に、step-3の第2の混合工程で第1の焼成物を焼成炉から取り出し、ミキサーで再混合する。次に、step-4の第2の合成工程で、再混合した第1の焼成物を焼成炉にて、再度、750℃の空気雰囲気中で12時間焼成し、第2の焼成物を合成する。

次に、step-5の粉砕工程で、第2の焼成物を焼成炉から取り出して、粉砕機で粉砕する。以上のようにして、一般式 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ で表され、マンガン（以下、Mnとする。）の一部が遷移金属Mで置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造することができる。なお、上述したスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法の説明では、例えば焼成温度等に具体的な数値を挙げているが、本発明はこれに限定されるものではない。

このとき、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の合成方法では、step-1において、この複合酸化物におけるMnの一部を置換する遷移金属Mの価数yの範囲が0.15以上、0.2以下となるように、原材料の混合比を設定して

合成することが望ましい。これにより、この複合酸化物の合成方法では、高温保存や電圧に対する安定性が非常に優れているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を合成することができる。

次に、以上のように合成されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解液電池について説明する。

図5は、上述した正極活物質を用いた非水電解質電池20の一構成例を示す縦断面図である。この非水電解液電池20は、上述した非水電解液電池1と同様に、フィルム状の正極21と、フィルム状の負極22とが、セパレータ23を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶24内部に装填されてなる。

正極21は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

正極活物質には、上述した製造方法により合成されたMnの一部がCr等の遷移金属Mで置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いる。なお、上述したスピネル型リチウムマンガン複合酸化物に、例えば、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)等を複数種混合して使用することもできる。

また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

負極22は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。また、この負極22には、上述した非水電解液電池1の負極3と同様の材料を用いる。

電解液は、上述した非水電解液電池の電解液と同様の材料を用い、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

以上のように構成される非水電解液電池20では、正極活物質が一般式LiM_yMn_{2-y}O₄で表され、Mnの一部がCr等の遷移金属Mにより置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物であり、高温保存や充放電された場合でも

正極活物質の安定性が非常に優れていることから、正極 2 1 から Mn が溶出し、負極 2 2 上に析出して Mn を含有した被膜となることが抑制される。これにより、負極 2 2 でリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを妨げることなく、電池容量や充放電特性等の電池特性の劣化を抑制することができる。

そして、以上のような非水電解液電池 2 0 は、次のようにして製造される。正極 2 1 は、Mn の一部が Cr 等の遷移金属 M で置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物からなる正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有する正極合剤を、例えばアルミニウムの金属箔等からなる正極集電体上に均一に塗布し、乾燥することで正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の導電剤及び結着剤としては、公知の導電剤及び結着剤を用いることができる他、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

負極 2 2 は、負極活物質となる炭素材料と、結着剤とを含有する負極合剤を、例えば銅の金属箔等からなる負極集電体上に均一に塗布し、乾燥することで負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤と用いることができる他、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

以上のようにして得られる正極 2 1 と、負極 2 2 とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 2 3 を介して積層し、渦巻状に多数回捲回することにより電池素子が構成される。

次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶 2 4 の底部に絶縁板 2 5 と挿入し、さらに電池素子を収納する。そして、負極 2 2 の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極端子 2 6 の一端を負極集電体に接合し、他端を電池缶 2 4 に溶接する。これにより、電池缶 2 4 は、負極 2 2 と導通することとなり、非水電解液電池 2 0 の外部負極となる。また、正極 2 1 の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極端子 2 7 の一端を正極 2 1 に接合し、他端を電流遮断用薄板 2 8 に溶接することでこの電流遮断用薄板 2 8 を介して電池蓋 2 9 と電氣的に接続する。この電流遮断用薄板 2 8 は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋 2 9 は、正極 2 1 と導通することとなり、非水電解液電池 2 0 の外部正極となる。

次に、この電池缶 24 の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。次に、アスファルトと塗布した絶縁封口ガスケット 30 を介して電池缶 24 をかしめることにより電池蓋 29 が固定されて円筒形の非水電解液電池 20 が作製される。

なお、この非水電解液電池 20 においては、上述した非水電解液電池 1 と同様に、負極端子 26 及び正極端子 27 に接続するセンターピン 31 が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁 32 及び電池内部の温度上昇を防止するための PTC (positive temperature coefficient) 素子 33 が設けられている。

以上のようにして得られる非水電解液電池 20 は、正極活物質として一般式 $LiM_xMn_{2-y}O_4$ で表され、 Mn の一部が Cr 等の遷移金属 M により置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いているので、高温保存や充放電された場合でも正極活物質の安定性が非常に優れていることから、正極 21 から Mn が溶出し、負極 22 上に析出して Mn を含有した被膜となることが抑制される。これにより、負極 22 でリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを妨げることなく、電池容量や充放電特性等の電池特性の劣化が抑制された優れた非水電解液電池 20 が得られる。

なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として非水電解液を用いた非水電解液電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子化合物の単体あるいは混合物を含有する高分子固体電解質を用いた固体電解質電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

また、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

実施例

次に、本発明の効果を確認すべく行った作製したサンプルについて述べる。

〈サンプル 1〉

まず、以下のようにして正極を作製した。正極活物質として LiMn_2O_4 （初期充電容量 108mAh/g ）を91重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この正極合剤スラリーを、正極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ の带状アルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、带状正極を作製した。

また、以下のようにして負極を作製した。負極活物質としてグラファイト（初期充電容量 345mAh/g 、初期放電容量 312mAh/g ）を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を10重量部とを混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を溶剤となるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この負極合剤スラリーを負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ の带状銅箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、带状負極を作製した。

ここで、下記に示す式9において $X=50$ [%] になるように正極と負極とのバランスを設計した。サンプル1では、正極の厚みは $131\mu\text{m}$ であり、負極の厚みは $337\mu\text{m}$ であった。

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式9})$$

なお、式9中 C_c は正極活物質のグラム当たりの初回充電容量 [mAh/g] であり、 C_w は正極活物質の重量 [g] である。また、 A_c は負極活物質のグラム当たりの初回充電容量 [mAh/g] であり、 A_d は初回放電容量 [mAh/g] である。そして、 A_w は負極活物質の重量 [g] である。また、ここでは、 $C_c=108$ [mAh/g]、 $A_c=345$ [mAh/g]、 $A_d=[312\text{mAh/g}]$ の値を用いた。

以上のようにして作製した带状正極と带状負極とを、厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して負極、セパレータ、正極、セパレータの順序に積層し、この積層体を渦巻状に多数回巻図することによって渦巻

式電極素子を作製した。

このようにして作製した渦巻式電極素子を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納した。渦巻式電極素子上下面には絶縁板を配置し、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池蓋に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

次に、電解液を電池缶内に注入した。この電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の割合で溶解して調製した。最後に、アスファルトを塗布した絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、直径 18 mm 、高さ 65 mm の円筒非水電解液電池を作成した。

〈サンプル2〉

式9において $X = 40$ [%]になるように正極と負極とのバランスを設計し、その他はサンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。このときの正極の厚みは $131\text{ }\mu\text{ m}$ であり、負極の厚みは $270\text{ }\mu\text{ m}$ であった。

〈サンプル3〉

式9において $X = 30$ [%]になるように正極と負極とのバランスを設計し、その他はサンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。このときの正極の厚みは $131\text{ }\mu\text{ m}$ であり、負極の厚みは $206\text{ }\mu\text{ m}$ であった。

〈サンプル4〉

式9において $X = 20$ [%]になるように正極と負極とのバランスを設計し、その他はサンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。このときの正極の厚みは $131\text{ }\mu\text{ m}$ であり、負極の厚みは $141\text{ }\mu\text{ m}$ であった。

〈サンプル5〉

式9において $X = 10$ [%]になるように正極と負極とのバランスを設計し、その他はサンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。このときの正極の厚みは $131\text{ }\mu\text{ m}$ であり、負極の厚みは $76\text{ }\mu\text{ m}$ であった。

次に、本発明を適用した正極活物質を用いて実際に作製したサンプルについて説明する。

〈サンプル6〉

正極活物質を合成するのに、先ず、原料となる炭酸リチウムと二酸化マンガンを三酸化クロムとをモル比0.25モル対0.9モル対0.05モルの割合でミキサーで十分に混合し、電気炉にて750℃の空气中で12時間焼成することにより第1の焼成物を合成した。次に、得られた第1の焼成物を電気炉から取り出してミキサーで再混合した後に、再度、電気炉にて750℃の空气中で12時間焼成することにより第2の焼成物を合成した。次に、得られた第2の焼成物を電気炉から取り出して粉砕器で粉砕した。以上のようにして $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を得た。このとき、本実施の形態の中で説明したMnの溶出量の測定方法により、 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ におけるMnの溶出量の最大値が0.03%であることを確認した。

次に、正極を作製するのに、以上のようにして得られた $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を91重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（以下、PVDFと称する。）を3重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと称する。）を加えて、プラネタリーミキサーによって混練・分散を行い、正極塗液を作製した。次に、塗工装置としてダイコータを用いて正極集電体となる厚み20 μm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して、乾燥させた後に、ロールプレス機で圧縮成形した。以上のようにして正極を作製した。

次に、負極を作製するのに、負極活物質としてグラファイトを90重量部と、結着剤としてPVDFを10重量部と、溶剤としてNMPを加えて、プラネタリーミキサーによって混練・分散を行い、負極塗液を作製した。次に、塗工装置としてダイコータを用いて負極集電体となる厚み10 μm の帯状の銅箔の両面に均一に塗布して、乾燥させた後に、ロールプレス機で圧縮成形した。以上のようにして負極を作製した。

次に、電池素子を作製するのに、得られた正極及び負極のそれぞれの集電体にアルミニウム製の正極端子とニッケル製の負極端子とをそれぞれ溶接し、正極と負極との間に厚み25 μm の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して積層体とし、この積層体を渦巻状に多数回捲回した。以上のようにして電池素子を作製した。このとき、得られた電池素子から正極端子及び負極端子が導

出するようにした。

次に、非水電解液電池を作製するのに、作製された電池素子から導出している正極端子を電池蓋に、負極端子をニッケルメッキを施した鉄製の電池缶にそれぞれ溶接するとともに、電池素子を電池缶に収納した。次に、炭酸エチレンと炭酸ジメチルとの体積混合比が1対1の混合溶媒に1モル／リットルの濃度となるように LiPF_6 を溶解した非水電解液を電池缶内に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶の開口部に電池蓋を圧入し、電池缶をかきめることで電池蓋を強固に固定した。以上のようにして $\phi 18\text{mm}$ 、高さ 65mm の円筒形の非水電解液電池を作製した。

〈サンプル7〉

サンプル7では、正極活物質を合成する際に、原料の混合比を変えたこと以外はサンプル6と同様にして $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ を合成した。このとき、サンプル6と同様の方法により測定した $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ におけるMn溶出量は0.035%であった。そして、この $\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ を正極活物質として用いたこと以外は、サンプル6と同様にして非水電解液電池を作製した。

〈サンプル8〉

サンプル8では、正極活物質に、 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ を72.8重量部と LiNiO_2 を18.2重量部とを混合したものをを用いた以外は、サンプル6と同様にして非水電解液電池を作製した。

〈サンプル9〉

サンプル9では、正極活物質に、Mnの溶出量の最大値が0.05%とMnの溶出量の測定方法により確認された $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ を用いた以外は、サンプル6と同様にして非水電解液電池を作製した。

〈サンプル10〉

サンプル10では、正極活物質に、Mnの溶出量の最大値が0.08%とMnの溶出量の測定方法により確認された $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ を用いた以外は、サンプル6と同様にして非水電解液電池を作製した。

〈サンプル11〉

サンプル11では、正極活物質に、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ を72.8重量部とL

iNiO₂を18.2重量部とを混合したものをを用いた以外は、サンプル6と同様にして非水電解液電池を作製した。

そして、以上のようにして作製されたサンプル1～サンプル5について、以下のような充放電試験を行った。

充電は、充電電圧が4.20V、充電電流が1Cの条件で定電流定電圧充電とした。また、放電は、放電電圧が3.0V、放電電流が0.5Cの条件として充放電サイクルを繰り返し行い、10サイクル目、300サイクル目の放電容量を測定した。また、10サイクル目に対する300サイクル目の放電容量維持率(%)を求めた。

サンプル1～サンプル5について、充放電サイクルの評価結果を表1に示す。

表1

	正極充電容量 に対する負極 不可逆容量 (%)	10サイクル目 容量 (mAh)	300サイクル 目容量 (mAh)	300/10維持率 (%)
サンプル1	50	543	532	98
サンプル2	40	651	625	96
サンプル3	30	760	699	92
サンプル4	20	869	797	89
サンプル5	10	1022	848	83

表1に示す評価結果から、Xの値、すなわち正極充電容量に対する負極不可逆容量が大きくなるほど維持率は高くなっており、正極充電容量に対する負極不可逆容量が50%では維持率が98%と非常に良い値となっていることがわかる。

以上の結果から、正極充電容量に対する負極不可逆容量が小さくなるように電池を設計することで、正極活物質のうち、容量減少が激しい領域である深い放電部分の使用を避けることができ、これにより充放電繰り返し試験における容量保持率を向上させられることがわかった。

また、サンプル6～サンプル11について、10回充放電した後、すなわち1

0 サイクル後の電池容量及び300 サイクル後の電池容量を測定した。また、これらサンプルについて、45℃の雰囲気下で10 サイクル後の電池容量及び100 サイクル後の電池容量を測定した。なお、充電条件は、1000 mAh (1 C) の定電流で4.2 Vまで充電した後に、4.2 Vの定電圧で3時間充電するように設定した。放電条件は、500 mAh (0.5 C) の電流で3.0 Vまで放電するように設定した。

以下、サンプル6～サンプル11における、10 サイクル後の電池容量、300 サイクル後の電池容量、300 サイクル後の電池容量維持率、45℃雰囲気での10 サイクル後の電池容量、45℃雰囲気での100 サイクル後の電池容量、45℃雰囲気での100 サイクル後の電池容量維持率の評価結果を表2に示す。

表 2

	正極活物質	Mnの抽出量 (%)	10 サイクル後の電池容量 (mAh)	300 サイクル後の電池容量 (mAh)	300 サイクル後の電池容量維持率 (%)	45℃での10 サイクル後の電池容量 (mAh)	45℃での300 サイクル後の電池容量 (mAh)	45℃での300 サイクル後の電池容量維持率 (%)
サンプル6	$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	0.03	1115	1037	93	1118	917	82
サンプル7	$\text{LiCr}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$	0.035	1183	1088	92	1176	953	81
サンプル8	$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ +LiNO ₂	0.03	1303	1225	94	1307	1098	84
サンプル9	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	0.05	1205	964	90	1202	841	70
サンプル10	$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	0.08	1284	809	63	1280	614	48
サンプル11	$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ +LiNO ₂	0.08	1368	1040	76	1371	823	60

なお、表2において、300 サイクル後の電池容量維持率は、10 サイクル後

の電池容量に対する300サイクル後の電池容量比を示している。また、45℃雰囲気での100サイクル後の電池容量維持率は、45℃雰囲気での10サイクル後の電池容量に対する45℃雰囲気での100サイクル後の電池容量比を示している。

表2に示す評価結果から、Mnの溶出量が少ない正極活物質を用いたサンプル6～サンプル8では、300サイクル後の電池容量維持率及び45℃雰囲気での100サイクル後の電池容量維持率が、Mnの溶出量の多い正極活物質を用いたサンプル9～サンプル11に比べて高く、充放電にともなう電池容量の劣化が抑制されていることがわかる。

サンプル9～サンプル11では、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物のMnの一部が遷移金属で置換されておらず、Mnの溶出量の測定方法により測定されたMnの溶出量が比較的多い正極活物質を用いていることから、高温貯蔵や充放電された際に、正極活物質が劣化してMnが溶出して負極上に析出することにより、負極上でMnを含有した被膜となってしまう。これにより、サンプル9～サンプル11では、負極上の被膜がリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを妨げることから、電池容量や充放電特性等の電池特性を劣化させてしまったと考えられる。

一方、サンプル6～サンプル8では、正極活物質にMnの一部がCrで置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いていることから、正極活物質の安定性が優れており、高温貯蔵や充放電された際でも正極活物質の劣化によりMnが溶出し、負極上に析出して被膜となることが抑えられる。したがって、サンプル6～サンプル8では、負極でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを妨げることなく、電池容量や充放電特性等の電池特性の劣化を抑制することができる。

以上のことから、電池の正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いるに際して、Mnの一部がCrからなる遷移金属で置換されているスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いることは、非水電解質電池を作製する上で大変有効であることが明らかになった。

産業上の利用可能性

上述したような本発明を用いることにより、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた非水二次電池において、正極放電容量に対する負極不可逆容量の割合 X を 50%～20%の範囲になるように正極と負極とのバランスを調整することで、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の容量劣化が激しい部分を使用する頻度が少なくなる。これにより本発明では良好なサイクル特性を有する非水電解質電池を実現することができる。

また、上述したような本発明を用いることにより、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物のマンガン (Mn) の一部が遷移金属で置換されているので、この正極活物質を非水電解質電池に用いた際に正極からのマンガン (Mn) 溶出が抑制されることから、正極性能の優れた正極活物質及びその製造方法、並びに、電池特性が大幅に向上された非水電解質電池及びその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を含有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、上記正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mA h / g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とし、
- 上記負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mA h / g]、初回放電容量を A_d [mA h / g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式 10 で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲であること

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式 10})$$

を特徴とする非水電解質電池。

2. 上記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、一般式 $LiMn_{2-x-y}M_yO_4$ (式中、 $x \geq 0.9$ であり、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ である。また、 M は Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる 1 種類以上の元素である。) で表されることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の非水電解質電池。
3. 上記正極活物質を含有する正極合剤層が帯状集電箔の主面上に形成された上記正極と、上記負極活物質を含有する負極合剤層が帯状集電箔の主面上に形成された上記負極とが、多孔質膜からなるセパレータを介在させて積層され、渦巻き状に多数回捲回された捲回体を構成することを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の非水電解質電池。
4. 上記負極活物質が、炭素質材料、金属材料、合金材料のうち、何れか一種又は複数種を混合させた混合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の非水電解質電池。
5. スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を含有する負極と、正極と負極と

の間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、

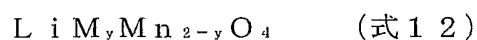
上記正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mAh/g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とし、上記負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mAh/g]、初回放電容量を A_d [mAh/g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式 11 で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲を満たすように、正極活物質及び負極活物質の量を調整すること

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式 11})$$

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

6. 上記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物として、一般式 $LiMn_{2-x-y}M_yO_4$ (式中、 $x \geq 0.9$ であり、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ である。また、MはFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srから選ばれる1種類以上の元素である。) で表される化合物を用いることを特徴とする請求の範囲第5項記載の非水電解質電池の製造方法。

7. マンガン (Mn) の一部が遷移金属Mで置換されている式 12 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有すること



を特徴とする正極活物質。

8. 上記遷移金属Mが、クロムであることを特徴とする請求の範囲第7項記載の正極活物質。

9. リチウム (Li) を含有する化合物と、マンガン (Mn) 及び/又はマンガン (Mn) を含有する化合物と、遷移金属M及び/又は遷移金属Mを含有する化合物とを所定の割合で混合し、所定の温度で焼成することにより、マンガン (Mn) の一部が当該遷移金属Mで置換されている式 13 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造すること



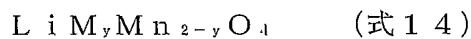
を特徴とする正極活物質の製造方法。

10. 上記遷移金属Mをクロムにすることを特徴とする請求の範囲第9項記載の

正極活物質の製造方法。

1 1. 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、当該正極と当該負極との間に介在される電解質とを備えた非水電解質電池において、

上記正極活物質は、マンガン (Mn) の一部が遷移金属Mで置換されている式 1 4 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有すること



を特徴とする非水電解質電池。

1 2. 上記遷移金属Mが、クロムであることを特徴とする請求の範囲第 1 1 項記載の非水電解質電池。

1 3. 上記負極活物質が、炭素質材料からなることを特徴とする請求の範囲第 1 1 項記載の非水電解質電池。

1 4. 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、当該正極と当該負極との間に介在される電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、

上記正極活物質として、マンガン (Mn) の一部が遷移金属Mで置換されている式 1 5 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いること



を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

1 5. 上記遷移金属Mがクロムであることを特徴とする請求の範囲第 1 4 項記載の非水電解質電池の製造方法。

1 6. 上記負極活物質として、炭素質材料を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 4 項記載の非水電解質電池の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2002年8月21日 (21. 08. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
2,11-16は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1,3-10は補正された；。(3頁)]

1. (補正後) 一般式 $LiMn_2O_4$ 又は $LiMn_{2-x-y}M_yO_4$ (式中、 $x \geq 0.9$ であり、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ である。また、MはFe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srから選ばれる1種類以上の元素である。) で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を有する正極と、

リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、

正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池であって、

上記正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mAh/g] とし、正極活物質の重量を C_w [g] とし、

上記負極活物質のグラム当たりの初回充電容量を A_c [mAh/g]、初回放電容量を A_d [mAh/g] とし、負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、式10で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲であること

$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式10})$$

を特徴とする非水電解質電池。

2. (削除)

3. (補正後) 上記正極及び上記負極とが、帯状の集電体の主面上に活物質を含有する合剤層が形成された帯状の電極であって、上記正極及び上記負極がセパレータを介して積層され、渦巻状に多数回捲回された渦巻式捲回体を備えていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質電池。

4. (補正後) 上記負極活物質が、炭素質材料又は合金材料であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の非水電解質電池。

5. (補正後) スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質を含有する正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、

上記正極活物質のグラム当たりの初回充電容量を C_c [mAh/g] とし、
 正極活物質の重量を C_w [g] とし、上記負極活物質のグラム当たりの初回充
 電容量を A_c [mAh/g]、初回放電容量を A_d [mAh/g] とし、
 負極活物質の重量を A_w [g] としたときに、
 式 11 で表される X [%] の値が、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲を満たすように、正
 極活物質及び負極活物質の量を調整すること

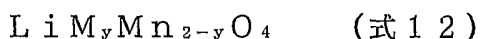
$$\frac{(A_c - A_d) \times A_w}{C_c \times C_w} \times 100 = X \quad (\text{式 11})$$

を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

6. (補正後) 上記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物として、一般式 $LiMn_2O_4$ 又は $LiMn_{2-x-y}M_yO_4$ (式中、 $x \geq 0.9$ であり、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ である。また、 M は Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Cr 、 V 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる 1 種類以上の元素である。) で示される化合物を用いることを特徴とする請求の範囲第 5 項記載の非水電解質電池の製造方法。

7. (補正後) 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、当該正極と当該負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質の製造方法において、

上記正極活物質として、マンガン (Mn) の一部が遷移金属 M で置換されている式 12 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有すること



を特徴とする非水電解質電池の製造方法。

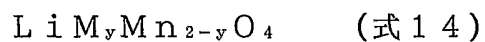
8. (補正後) マンガン (Mn) の一部が遷移金属 M で置換されている式 13 に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有すること



を特徴とする正極活物質。

9. (補正後) リチウム (Li) を含有する化合物と、マンガン (Mn) 及び/
 又はマンガン (Mn) を含有する化合物と、遷移金属 M 及び/
 又は遷移金属 M を

含有する化合物とを所定の割合で混合し、所定の温度で焼成することにより、マンガン (Mn) の一部が当該遷移金属Mで置換されている式14に示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造すること



を特徴とする正極活物質の製造方法。

10. (補正後) 上記遷移金属Mをクロムにさせることを特徴とする請求の範囲第9項記載の正極活物質の製造方法。

11. (削除)

12. (削除)

13. (削除)

14. (削除)

15. (削除)

16. (削除)

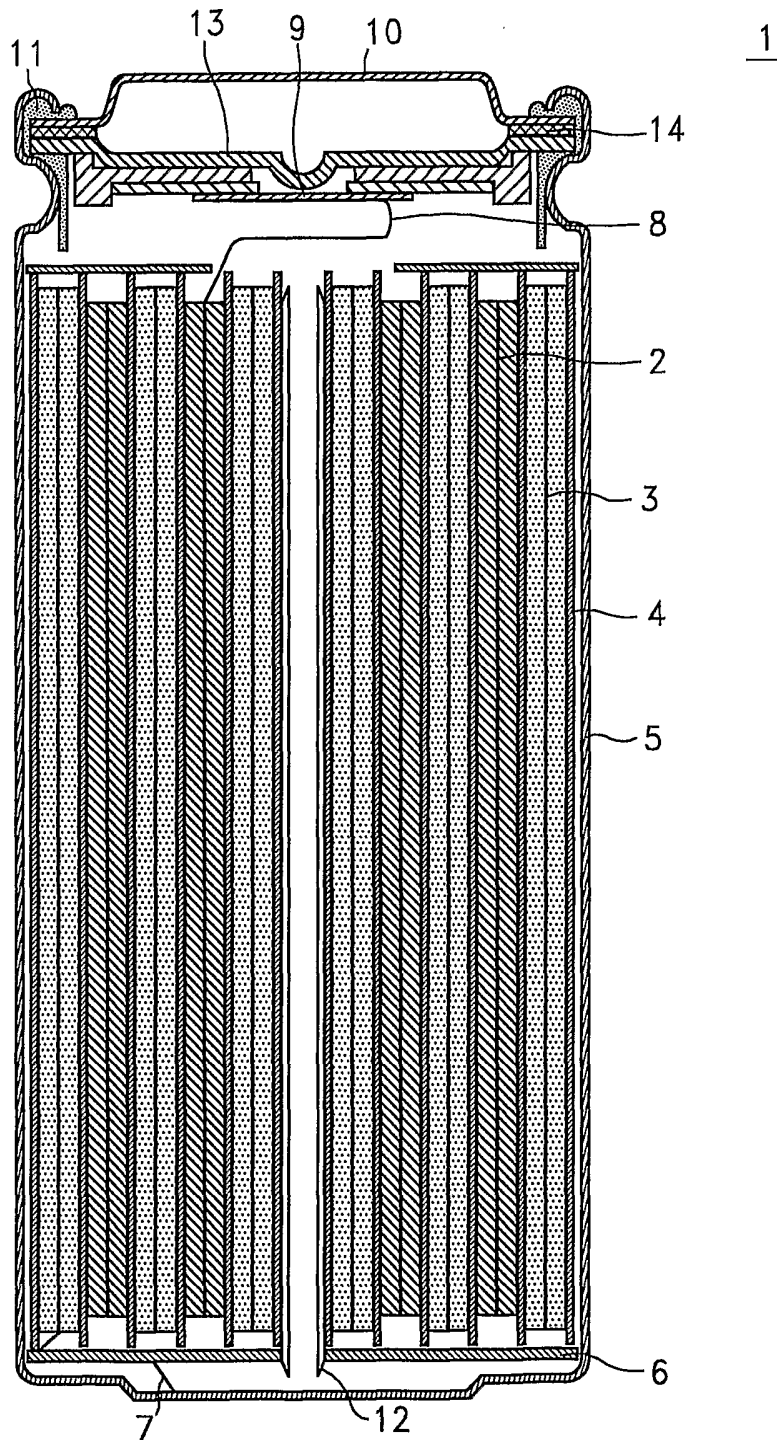


FIG. 1

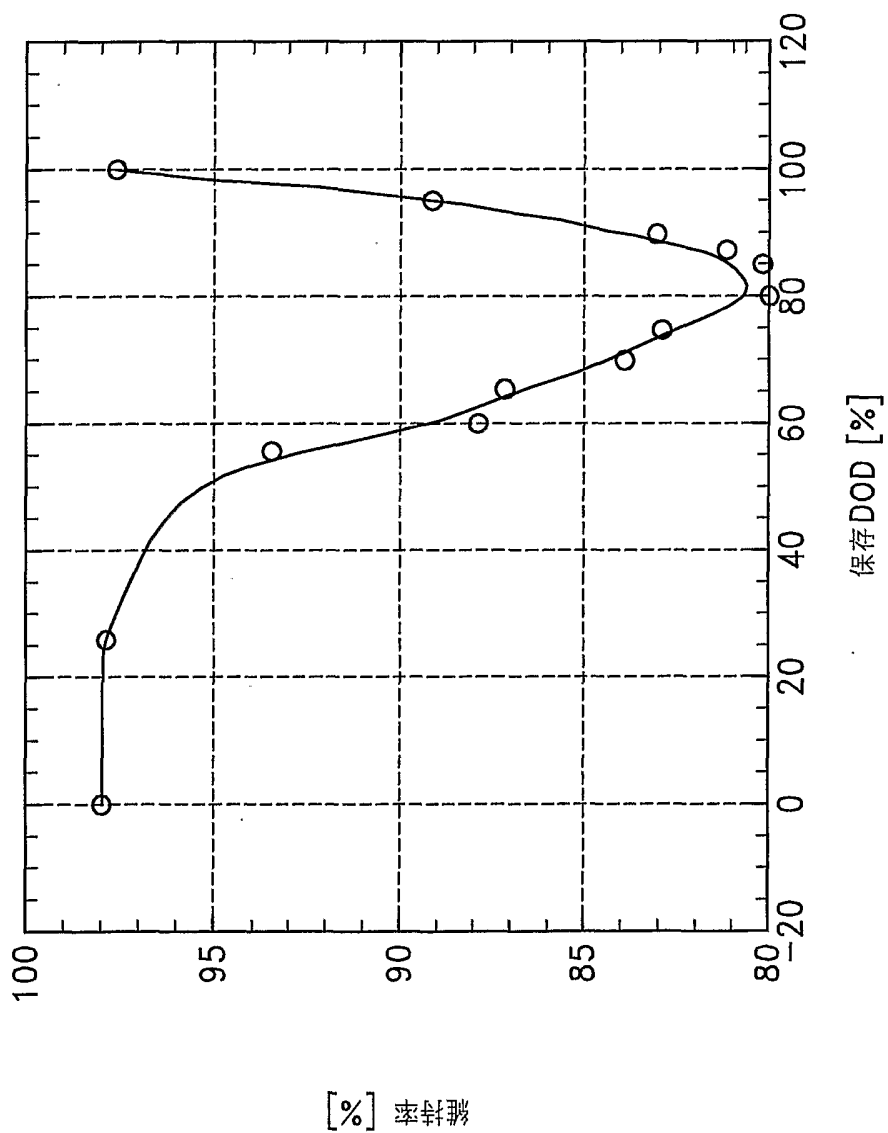


FIG.2

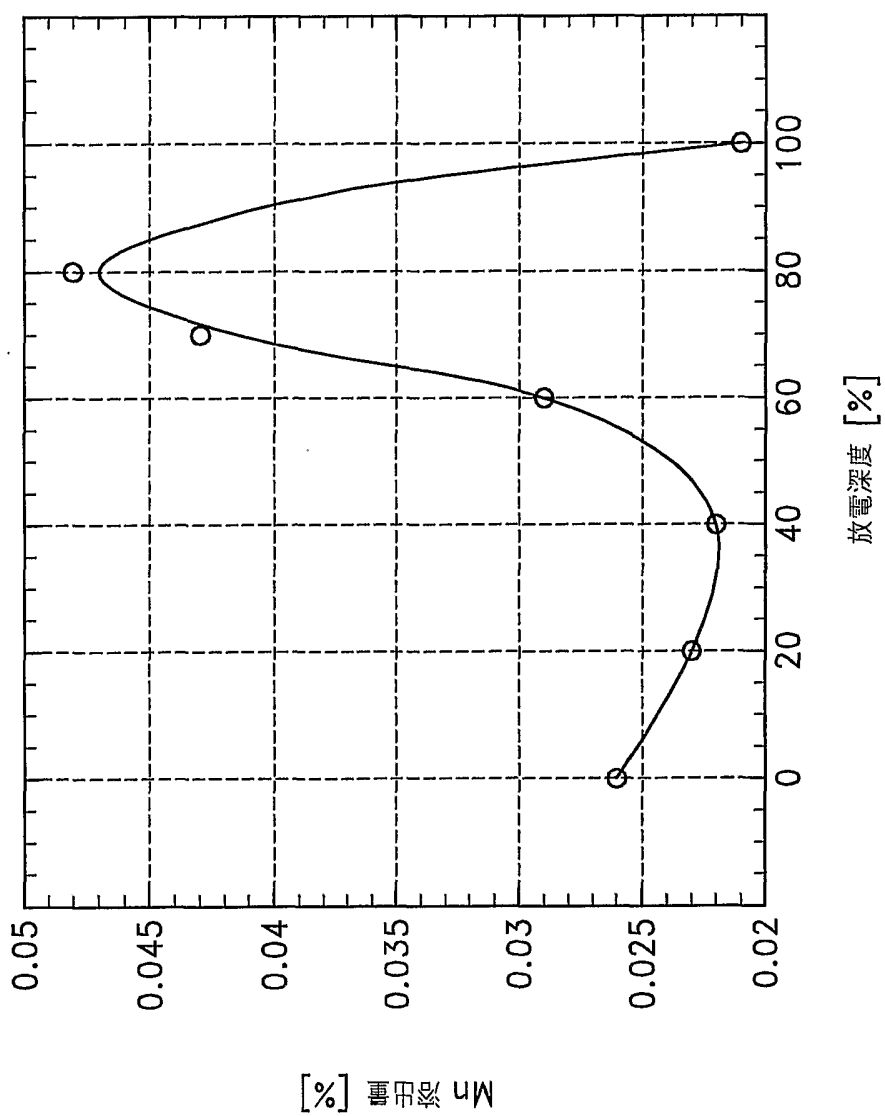


FIG.3

4/5

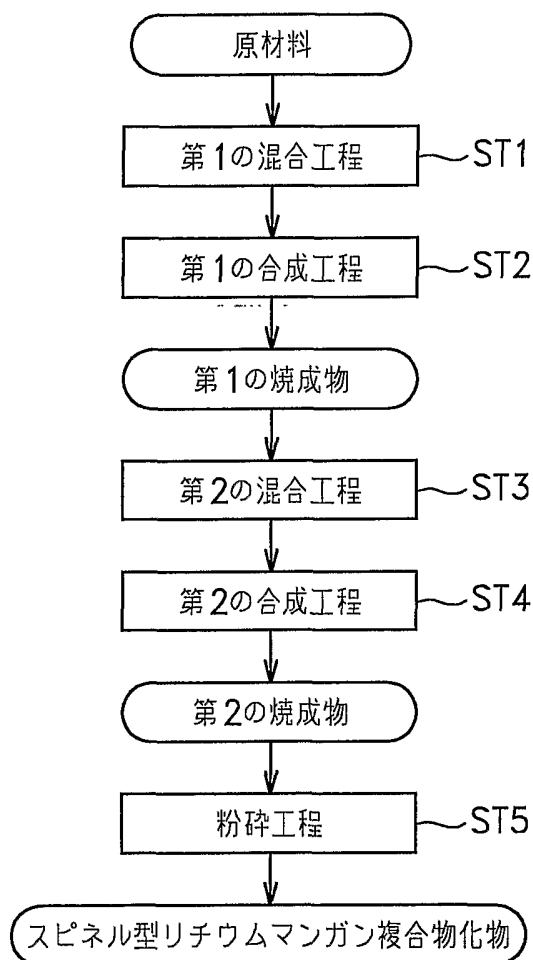


FIG.4

5/5

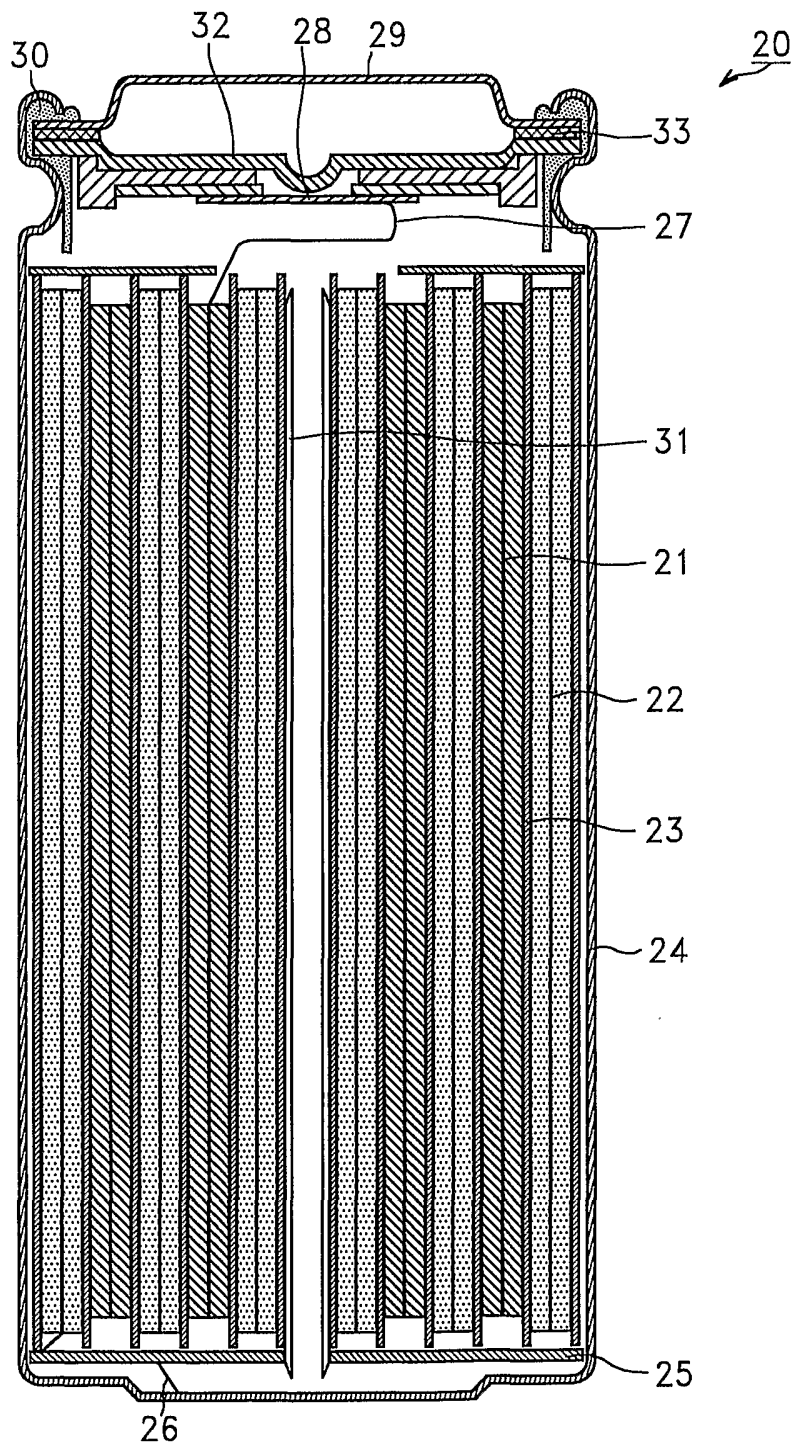


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/58, 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/58, 4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 97/31401 A1 (DASGUPTA, Sankar), 28 August, 1997 (28.08.97), Page 14, line 32 to page 15, line 24 & US 5721067 A & JP 10-512712 A	1, 4, 5 2, 3, 6
X Y	EP 1052719 A1 (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 November, 2000 (15.11.00), Claim 4; Par. No. [0018] & JP 2001-143689 A	1, 3-5 2, 6
Y	EP 917227 A2 (NGK Insulators, Ltd.), 19 May, 1999 (19.05.99), Par. Nos. [0026], [0042] & JP 2000-156246 A	2, 3, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 June, 2002 (11.06.02)	Date of mailing of the international search report 25 June, 2002 (25.06.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02776

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-149927 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), (Family: none)	1-6
A	JP 2000-195513 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02776

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-6 relate to a nonaqueous electrolytic cell characterized in that the initial charging capacity, initial discharging capacity, and the weight of positive electrode material and that of a negative electrode active material are, when expressed by the Formula 10, specified to the range of $20 \leq X \leq 50$.

The inventions of claims 7-16 are characterized by comprising $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ as a positive electrode active material.

Therefore, the group of inventions of claims 7-16 do not involve the special technical feature of the inventions of claims 1-6. These two groups of inventions are not so linked as to form a single general inventive concept,

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-6

- Remark on Protest** The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02776

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

so that claims 1-16 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/58, 4/02

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/58, 4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 97/31401 A1 (DASGUPTA, Sankar) 1997. 08. 28, 第14頁, 第32行-第15頁, 第24行	1, 4, 5
Y	& US 5721067 A & JP 10-512712 A	2, 3, 6
X	EP 1052719 A1 (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO. LTD) 2000. 11. 15, 請求項4, 【0018】	1, 3-5
Y	& JP 2001-143689 A	2, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 11.06.02	国際調査報告の発送日 25.06.02
------------------------	------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賢一 (印)	4X 3033
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 917227 A2 (NGK INSULATORS, LTD) 1999. 0 5. 19, 【0026】, 【0042】 & JP 2000-156246 A	2, 3, 6
A	JP 2000-149927 A (三菱化学株式会社) 200 0. 05. 30 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-195513 A (旭化成工業株式会社) 20 00. 07. 14 (ファミリーなし)	1-6

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-6に記載されている発明は、初回充電容量、初回放電容量及び、正極、負極活物質の重量を式10の関係で表した際、 $20 \leq X \leq 50$ の範囲に規定することを特徴とする非水電解質電池に関するものである。

請求項7-16に記載されている発明は、正極活物質として $LiM_yMn_{2-y}O_4$ を含有することを特徴とする発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲1-6

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄続き

したがって、請求の範囲7-16に記載されている発明は、請求の範囲1-6に記載されている発明の上記特別な技術的特徴を有していないから、これら2つの発明群が単一の一般的な発明概念を形成するように関連しているものとは認められず、請求の範囲1-16は発明の単一性の要件を満たしていないものと認められる。