

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3634694号
(P3634694)

(45) 発行日 平成17年3月30日(2005.3.30)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 4/58
CO 1 G 53/00
HO 1 M 4/02
HO 1 M 10/40

HO 1 M 4/58
CO 1 G 53/00 A
HO 1 M 4/02 C
HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-301823	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成11年10月25日(1999.10.25)	(74) 代理人	100095762 弁理士 松尾 智弘
(65) 公開番号	特開2000-235857(P2000-235857A)	(72) 発明者	中島 宏 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(43) 公開日	平成12年8月29日(2000.8.29)	(72) 発明者	藤本 洋行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成16年4月12日(2004.4.12)	(72) 発明者	大下 竜司 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-375978		
(32) 優先日	平成10年12月18日(1998.12.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池において、前記リチウム含有マンガン複合酸化物の充放電中の組成が、式： $Li_x Mn_{2-y-z} Ni_y M_z O_4$ 〔式中、Mは、Fe、Co、Ti、V、Mg、Zn、Ga、Nb、Mo及びCuよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0.02 \leq x \leq 1.10$ （但し、xは充放電中のリチウムイオンの吸蔵及び放出に伴い変動する。）、 $0.25 \leq y \leq 0.60$ 、 $0 < z \leq 0.10$ である。〕で表されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

Mが、Fe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】

$0.30 \leq y \leq 0.50$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】

Mが、Fe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.30 \leq y \leq 0.50$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】

$0.03 \leq z \leq 0.08$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項6】

Mが、Fe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.03 < z < 0.08$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項7】

$0.30 < y < 0.50$ 、且つ $0.03 < z < 0.08$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項8】

Mが、Fe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.30 < y < 0.50$ 、且つ $0.03 < z < 0.08$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項9】

前記リチウム含有マンガン複合酸化物のメジアン径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】

前記リチウム含有マンガン複合酸化物のメジアン径が $6 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは、充放電サイクル特性が良い高電圧型リチウム二次電池を提供することを目的とした、正極の活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、リチウム二次電池用正極材料（正極活物質）としては、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 がよく知られているが、これらの正極材料は、高価であり、原料コストの点で問題がある。

【0003】

そこで、スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）、斜方晶系リチウム含有マンガン酸化物（ LiMnO_2 ）等のリチウム含有マンガン酸化物が提案されている。リチウム含有マンガン酸化物は、原材料たるマンガンが資源的に豊富に存在し、安価であることから、リチウム二次電池用正極材料として有望視されている材料の一つである。

【0004】

しかしながら、従来のリチウム含有マンガン酸化物は、放電電位がリチウム基準（ Li/Li^+ ）で 4.2V 以下と低く、放電容量が小さい。

【0005】

これに対して、リチウム基準で 4.7V 付近に平坦電位領域（電位プラトー）を有し、放電電位が 4.5V 以上の正極材料として、スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物のマンガンの一部をニッケル、クロム等の他の遷移元素Mで置換した、式： $\text{Li}_{x+y}\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_4$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.33$ 、 $0 < z < 1$ ）で表されるリチウム含有マンガン酸化物が提案されている（米国特許公報5631104号及び特開平9-147867号公報参照）。

【0006】

しかしながら、上記のリチウム含有マンガン酸化物には、充放電を繰り返すと結晶構造の一部が変化することに因り、充放電サイクル特性が良くないという問題があることが分かった。

【0007】

本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、充放電サイクル特性が良い高電圧型リチウム二次電池を提供することを目的とする。以下に述べるように、この目的は、正極の活物質として特定のリチウム含有マンガン酸化物を使用することにより、達成される

10

20

30

40

50

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、充放電中の組成が、式： $Li_x Mn_{2-y-z} Ni_y M_z O_4$ 〔式中、Mは、Fe、Co、Ti、V、Mg、Zn、Ga、Nb、Mo及びCuよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0.02 < x < 1.10$ （但し、xは充放電中のリチウムイオンの吸蔵及び放出に伴い変動する。）、 $0.25 < y < 0.60$ 、 $0 < z < 0.10$ である。〕で表されるスピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を活物質とする正極を備える。すなわち、本発明電池の正極活物質は、Mnの一部を、Niと、Fe等の特定の元素Mとで置換したリチウム含有複合酸化物である。Mnの一部をNiで置換することにより、4.5V以上の高電位においても安定な結晶構造となる。また、Mnの一部をFe等の特定の元素Mで置換することにより、秩序化エネルギーが減少し、充放電の繰り返しにより生じる結晶構造の歪みが小さくなる。従って、本発明電池は、充放電サイクル特性が良い。

10

【0009】

組成式において、 $x < 0.02$ に規制されるのは、スピネル型結晶構造を崩壊させることなく $x < 0.02$ になるまでリチウムイオンを電気化学的に引き抜くことが困難だからであり、一方 $x > 1.10$ に規制されるのは、 $x > 1.10$ になるまで放電した後、再度4V以上で充電した際に、正極活物質の結晶構造の変化が大きくなり、充放電サイクル特性が著しく低下するからである。 $0.25 < y < 0.60$ に規制されるのは、yがこの範囲を外れると、充放電サイクル特性が著しく低下するからである。 $z > 0.10$ に規制されるのは、zが 0.10 より大きくなると、充放電サイクル特性が著しく低下するからである。

20

【0010】

上記リチウム含有マンガン複合酸化物としては、MがFe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であるもの、yが $0.30 \sim 0.50$ であるもの、及び、zが $0.03 \sim 0.08$ であるものが、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が小さく、充放電サイクル特性が良いので、好ましい。また、上記リチウム含有マンガン複合酸化物としては、メジアン径が、 $1 \sim 30 \mu m$ の粉末が好ましく、 $6 \sim 20 \mu m$ の粉末がより好ましい。

30

【0011】

本発明の特徴は、充放電サイクル特性が良い高電圧型リチウム二次電池を提供するために、特定の正極活物質を用いた点に有る。したがって、負極材料、電解液などについては、従来公知の材料を用いることができる。

【0012】

負極材料としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、及び、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極材料に比べて卑である金属酸化物が例示される。

40

【0013】

電解液（非水電解液）の溶質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 及び $LiAsF_6$ が例示され、電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、及び、環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

【0014】

本発明電池の正極は、活物質として、上述した特定のリチウム含有マンガン酸化物を用い

50

ているので、実質的な放電電位がLi基準で4.5V以上と高く、しかも充放電サイクルの経過に伴う放電容量の減少が小さい。したがって、本発明により、充放電サイクル特性の良い高電圧型リチウム二次電池が提供される。ここに、実質的な放電電位がLi基準で4.5V以上とは、 0.15 mA/cm^2 で5.0Vまで充電した後、 0.15 mA/cm^2 で3.0Vまで放電した際に、放電時間の50%以上がLi基準で4.5V以上であることを意味する。

【0015】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】

実験1

本発明電池及び比較電池を作製し、両者の充放電サイクル特性を比較した。

【0017】

(実施例1)

〔正極の作製〕

酢酸マンガン($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)と酢酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)とを、モル比1.55:0.40:0.05で混合して混合物とし、この混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物と硝酸リチウム(LiNO_3)とを、Mn、Ni及びMgの総量とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式: $\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ で表されるメジアン径10 μm のリチウム含有マンガン複合酸化物(正極活物質)を作製した。なお、メジアン径はレーザー回折法により求めた値である(以下のメジアン径も同法により求めた値である)。粉末X線回折により、上記のリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

【0018】

上記のリチウム含有マンガン複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混練して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm²の圧力で直径20mmの円盤状に加圧成型した後、得られた成型物を真空中にて250°Cで2時間加熱処理して、正極を作製した。

【0019】

〔負極の作製〕

リチウム金属の圧延板を打ち抜いて、直径20mmの円盤状の負極を作製した。

【0020】

〔電解液の調製〕

エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:2:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして、電解液を調製した。

【0021】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平型のリチウム二次電池(本発明電池A1)を作製した。正極と負極との容量比は、1:2とした。セパレータとしては、リチウムイオン透過性を有するポリプロピレンフィルムを使用した。以下で作製した電池も正極と負極との容量比を全て1:2とした。図1は、作製した電池A1の断面図であり、同図に示す電池A1は、正極1、負極2、セパレータ3、正極缶4、負極缶5、絶縁パッキング6などからなる。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池缶内に收容されており、正極1は正極缶4に、負極2は負極缶5に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取

10

20

30

40

50

り出し得るようになっている。

【0022】

(実施例2~7)

酢酸マグネシウムに代えて、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、酢酸コバルト ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸ガリウム ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$)、塩化ニオブ (NbCl_5) 又は塩化モリブデン (MoCl_5) を同モル使用したこと以外は実施例1でのリチウム含有マンガン複合酸化物の作製方法と同様にして、メジアン径 $10\ \mu\text{m}$ の6種のリチウム含有マンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Nb}$ 又は Mo)) を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

10

【0023】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池A2~A7を作製した。

【0024】

(実施例8~10)

酢酸マグネシウムに代えて、塩化チタン (TiCl_4)、塩化バナジウム (VCl_3) 又は硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) を同モル使用したこと以外は実施例1でのリチウム含有マンガン複合酸化物の作製方法と同様にして、メジアン径 $10\ \mu\text{m}$ の3種のリチウム含有マンガン複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ 又は Cu)) を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

20

【0025】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池A8~A10を作製した。

【0026】

(比較例1)

炭酸マンガン (MnCO_3) と硝酸ニッケルと炭酸リチウム (Li_2CO_3) とをモル比 $1.60 : 0.40 : 0.50$ で混合し、酸素雰囲気中にて 700°C で20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉砕して、式: $\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$ で表されるメジアン径 $10\ \mu\text{m}$ のリチウム含有マンガン複合酸化物 (正極活物質) を作製した。粉末X線回折により、このリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

30

【0027】

正極活物質として上記のリチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる比較電池X1を作製した。

【0028】

(比較例2)

電解二酸化マンガンと硝酸ニッケルと水酸化リチウム (LiOH) とをモル比 $1.60 : 0.40 : 1.00$ で混合し、大気中にて 750°C で16時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉砕して、式: $\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$ で表されるメジアン径 $10\ \mu\text{m}$ のリチウム含有マンガン複合酸化物 (正極活物質) を作製した。粉末X線回折により、このリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

40

【0029】

正極活物質として上記のリチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる比較電池X2を作製した。

【0030】

(比較例3)

酢酸マンガンと硝酸鉄と硝酸アルミニウムとを、モル比 $1.55 : 0.40 : 0.05$ で

50

混合して混合物とし、この混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Fe及びAlの総量とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式： $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ で表されるメジアン径10 μm のリチウム含有マンガ複合酸化物（正極活物質）を作製した。粉末X線回折により、このリチウム含有マンガ複合酸化物の相構造が、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

【0031】

正極活物質として上記のリチウム含有マンガ複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる比較電池X3を作製した。

【0032】

〔充放電サイクル試験〕

各電池について、0.15mA/cm² で5.0Vまで充電した後、0.15mA/cm² で3.0Vまで放電する充放電を20サイクル行い、下式で定義される20サイクル目の容量維持率(%)及び20サイクル目の放電電圧(V)を求めた。放電電圧は、縦軸に電圧を、横軸に $x(\text{Li}_x\text{Mn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ 又は $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$ 中のx)をとったグラフに、放電曲線を描き、放電曲線上のx=0.5の点の縦軸目盛を読んで、求めた。各電池の20サイクル目の容量維持率(%)及び20サイクル目の放電電圧(V)を表1に示す。

【0033】

容量維持率(%) = (20サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【0034】

【表1】

電池	正極活物質の組成	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
A 1	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$	96.4	4.62
A 2	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	97.5	4.62
A 3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	97.6	4.62
A 4	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_4$	96.4	4.62
A 5	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_4$	96.5	4.62
A 6	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$	96.4	4.62
A 7	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_4$	96.4	4.62
A 8	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	97.8	4.60
A 9	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$	97.7	4.60
A 10	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$	96.4	4.62
X 1	$\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$	91.4	4.60
X 2	$\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$	91.4	4.60
X 3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Fe}_{0.40}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$	88.7	4.06

【0035】

表1に示すように、本発明電池A1~A10は、比較電池X1及びX2に比べて、容量維持率が大きい。本発明電池A1~A10の容量維持率が大きいのは、Mnの一部を、所定量のNi及び特定の元素Mで置換することにより正極活物質の秩序化エネルギーが減少し、充放電の繰り返しにより生じる結晶構造の歪みが小さかったためと考えられる。また、本発明電池A1~A10は、比較電池X3に比べて、容量維持率が大きい。比較電池X3の容量維持率が小さいのは、正極活物質がNiを含まないことから、4.5V以上の電位において結晶構造が不安定になり、結晶構造に変化が生じたためと考えられる。このことから、Mnの置換元素としてNiが必須であることが分かる。また、本発明電池の中でも、本発明電池A2、A3、A8及びA9の容量維持率が特に大きいことから、リチウム含

10

20

30

40

50

有マンガン複合酸化物としては、MがFe、Co、Ti及びVよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であるものが好ましいことが分かる。

【0036】

実験2

y (式： $Li_x Mn_{2-y-z} Ni_y M_z O_4$ 中のy)と容量維持率及び放電電圧の関係を調べた。

【0037】

酢酸マンガンを硝酸ニッケルと酢酸コバルトとを、モル比1.75:0.20:0.05、1.70:0.25:0.05、1.65:0.30:0.05、1.45:0.50:0.05、1.35:0.60:0.05又は1.30:0.65:0.05で混合して混合物とし、各混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。各沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びCoの合計とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式： $LiMn_{1.75}Ni_{0.20}Co_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.70}Ni_{0.25}Co_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.65}Ni_{0.30}Co_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.45}Ni_{0.50}Co_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.35}Ni_{0.60}Co_{0.05}O_4$ 又は $LiMn_{1.30}Ni_{0.65}Co_{0.05}O_4$ で表されるメジアン径10µmのリチウム含有マンガン複合酸化物(正極活物質)を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

【0038】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池B1~B4並びに比較電池Y1及びY2を作製した。

【0039】

また、酢酸マンガンを硝酸ニッケルと塩化チタンとを、モル比1.75:0.20:0.05、1.70:0.25:0.05、1.65:0.30:0.05、1.45:0.50:0.05、1.35:0.60:0.05又は1.30:0.65:0.05で混合して混合物とし、各混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。各沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びTiの合計とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式： $LiMn_{1.75}Ni_{0.20}Ti_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.70}Ni_{0.25}Ti_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.65}Ni_{0.30}Ti_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.45}Ni_{0.50}Ti_{0.05}O_4$ 、 $LiMn_{1.35}Ni_{0.60}Ti_{0.05}O_4$ 又は $LiMn_{1.30}Ni_{0.65}Ti_{0.05}O_4$ で表されるメジアン径10µmのリチウム含有マンガン複合酸化物(正極活物質)を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

【0040】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池B5~B8並びに比較電池Y3及びY4を作製した。

【0041】

各電池について、実験1で行った充放電サイクル試験と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、容量維持率及び放電電圧を調べた。結果を表2及び表3に示す。表2には本発明電池A3の容量維持率及び放電電圧を、また表3には本発明電池A8の容量維持率及び放電電圧を、表1より転記して示してある。

【0042】

【表2】

10

20

30

40

50

電池	正極活物質の組成	y	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
Y 1	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.20	91.1	4.28
B 1	$\text{LiMn}_{1.70}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.25	96.5	4.50
B 2	$\text{LiMn}_{1.65}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.30	97.5	4.54
A 3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.40	97.6	4.62
B 3	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.50	97.4	4.62
B 4	$\text{LiMn}_{1.35}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.60	96.4	4.63
Y 2	$\text{LiMn}_{1.30}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.65	91.0	4.63

10

【0043】

【表3】

電池	正極活物質の組成	y	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
Y 3	$\text{LiMn}_{1.75}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.20	91.1	4.28
B 5	$\text{LiMn}_{1.70}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.25	96.5	4.50
B 6	$\text{LiMn}_{1.65}\text{Ni}_{0.30}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.30	97.6	4.54
A 8	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.40	97.8	4.60
B 7	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.50}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.50	97.7	4.62
B 8	$\text{LiMn}_{1.35}\text{Ni}_{0.60}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.60	96.4	4.63
Y 4	$\text{LiMn}_{1.30}\text{Ni}_{0.65}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.65	91.0	4.63

20

【0044】

表2に示すように、正極活物質としてyが0.25～0.60であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した本発明電池A3及びB1～B4は、正極活物質としてyが0.25より小さいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y1及び正極活物質としてyが0.60より大きいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y2に比べて、容量維持率が大きい。

30

【0045】

また、表3に示すように、正極活物質としてyが0.25～0.60であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した本発明電池A8及びB5～B8は、正極活物質としてyが0.25より小さいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y3及び正極活物質としてyが0.60より大きいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y4に比べて、容量維持率が大きい。

40

【0046】

比較電池Y1及びY3の容量維持率が小さいのは、安定な4価のMnに対する不安定な3価のMnの割合が大きくなり、Mnの一部が電解液中に溶出したためと考えられる。比較電池Y2及びY4の容量維持率が小さいのは、安定な2価のNiに対する不安定な3価のNiの割合が大きくなり、リチウム含有マンガン複合酸化物の結晶構造が不安定化したためと考えられる。

【0047】

本発明電池A3、A8及びB1～B8の中でも、本発明電池A3、B2、B3、A8、B6及びB7の容量維持率が特に大きいことから、リチウム含有マンガン複合酸化物としては、yが0.30～0.50であるものが好ましいことが分かる。

【0048】

50

(実験3)

z (式: $Li_x Mn_{2-y-z} Ni_y M_z O_4$ 中のz)と容量維持率及び放電電圧の関係を調べた。

【0049】

酢酸マンガンを硝酸ニッケルと酢酸コバルトとを、モル比1.59:0.40:0.01、1.57:0.40:0.03、1.52:0.40:0.08、1.50:0.40:0.10又は1.47:0.40:0.13で混合して混合物を得た。各混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。各沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びCoの合計とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式: $LiMn_{1.59}Ni_{0.40}Co_{0.01}O_4$ 、 $LiMn_{1.57}Ni_{0.40}Co_{0.03}O_4$ 、 $LiMn_{1.52}Ni_{0.40}Co_{0.08}O_4$ 、 $LiMn_{1.50}Ni_{0.40}Co_{0.10}O_4$ 又は $LiMn_{1.47}Ni_{0.40}Co_{0.13}O_4$ で表されるメジアン径10µmのリチウム含有マンガン複合酸化物(正極活物質)を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

10

【0050】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池C1~C4及び比較電池Y5を作製した。

20

【0051】

また、酢酸マンガンを硝酸ニッケルと塩化チタンとを、モル比1.59:0.40:0.01、1.57:0.40:0.03、1.52:0.40:0.08、1.50:0.40:0.10又は1.47:0.40:0.13で混合して混合物を得た。各混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。各沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びTiの合計とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、式: $LiMn_{1.59}Ni_{0.40}Ti_{0.01}O_4$ 、 $LiMn_{1.57}Ni_{0.40}Ti_{0.03}O_4$ 、 $LiMn_{1.52}Ni_{0.40}Ti_{0.08}O_4$ 、 $LiMn_{1.50}Ni_{0.40}Ti_{0.10}O_4$ 又は $LiMn_{1.47}Ni_{0.40}Ti_{0.13}O_4$ で表されるメジアン径10µmのリチウム含有マンガン複合酸化物(正極活物質)を作製した。粉末X線回折により、これらのリチウム含有マンガン複合酸化物の相構造が、全て、単相で、これがスピネル型結晶構造であることを確認した。

30

【0052】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池C5~C8及び比較電池Y6を作製した。

【0053】

各電池について、実験1で行った充放電サイクル試験と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、容量維持率及び放電電圧を調べた。結果を表4及び表5に示す。表4には本発明電池A3及び比較電池X1の容量維持率及び放電電圧を、また表5には本発明電池A8及び比較電池X1の容量維持率及び放電電圧を、表1より転記して示してある。

40

【0054】

【表4】

電池	正極活物質の組成	z	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
X 1	$\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$	—	91.4	4.62
C 1	$\text{LiMn}_{1.59}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$	0.01	96.3	4.62
C 2	$\text{LiMn}_{1.57}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.03}\text{O}_4$	0.03	97.5	4.62
A 3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.05	97.6	4.62
C 3	$\text{LiMn}_{1.52}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$	0.08	97.5	4.62
C 4	$\text{LiMn}_{1.50}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.10}\text{O}_4$	0.10	96.4	4.62
Y 5	$\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.13}\text{O}_4$	0.13	91.3	4.62

10

【0055】

【表5】

電池	正極活物質の組成	z	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
X 1	$\text{LiMn}_{1.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_4$	—	91.4	4.60
C 5	$\text{LiMn}_{1.59}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$	0.01	96.6	4.60
C 6	$\text{LiMn}_{1.57}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$	0.03	97.6	4.60
A 8	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.05	97.8	4.60
C 7	$\text{LiMn}_{1.52}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_4$	0.08	97.5	4.60
C 8	$\text{LiMn}_{1.50}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_4$	0.10	96.6	4.60
Y 6	$\text{LiMn}_{1.47}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_4$	0.13	91.3	4.60

20

【0056】

表4に示すように、正極活物質としてzが0.01~0.10であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した本発明電池A3及びC1~C4は、正極活物質としてzが0であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池X1及び正極活物質としてzが0.10より大きいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y5に比べて、容量維持率が大きい。

30

【0057】

また、表5に示すように、正極活物質としてzが0.01~0.10であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した本発明電池A8及びC5~C8は、正極活物質としてzが0であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池X1及び正極活物質としてzが0.10より大きいリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した比較電池Y6に比べて、容量維持率が大きい。

【0058】

本発明電池A3、A8及びC1~C8の中でも、本発明電池A3、C2、C3、A8、C6及びC7の容量維持率が特に大きいことから、リチウム含有マンガン複合酸化物としては、zが0.03~0.08であるものが好ましいことが分かる。

40

【0059】

(実験4)

正極活物質のメジアン径と容量維持率及び放電電圧の関係を調べた。

【0060】

酢酸マンガンを硝酸ニッケルと酢酸コバルトとを、モル比1.55:0.40:0.05で混合して混合物とし、この混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びCoの総量とLiとの原子比2:1で混合し、酸素雰囲気中にて700°

50

Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎時間を種々変えて粉碎して、式： $\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ で表されるメジアン径が0.5 μm 、1 μm 、6 μm 、20 μm 、30 μm 又は35 μm である6種のリチウム含有マンガン複合酸化物（正極活物質）を作製した。

【0061】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池D1～D6を作製した。

【0062】

また、酢酸マンガンと硝酸ニッケルと塩化チタンとを、モル比1.55：0.40：0.05で混合して混合物とし、この混合物を50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌した後、30体積%アンモニア水を加えて沈殿物を得た。この沈殿物と硝酸リチウムとを、Mn、Ni及びTiの総量とLiとの原子比2：1で混合し、酸素雰囲気中にて700°Cで20時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎時間を種々変えて粉碎して、式： $\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ で表されるメジアン径が0.5 μm 、1 μm 、6 μm 、20 μm 、30 μm 又は35 μm である6種のリチウム含有マンガン複合酸化物（正極活物質）を作製した。

【0063】

正極活物質として上記の各リチウム含有マンガン複合酸化物を使用して、正極活物質のみが本発明電池A1と異なる本発明電池D7～D12を作製した。

【0064】

各電池について、実験1で行った充放電サイクル試験と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、容量維持率及び放電電圧を調べた。結果を表6及び表7に示す。表6には本発明電池A3の容量維持率及び放電電圧を、また表7には本発明電池A8の容量維持率及び放電電圧を、表1より転記して示してある。

【0065】

【表6】

電池	正極活物質の組成	メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
D1	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	0.5	95.4	4.62
D2	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	1	97.0	4.62
D3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	6	97.6	4.62
A3	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	10	97.6	4.62
D4	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	20	97.5	4.62
D5	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	30	97.1	4.62
D6	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	35	95.5	4.62

【0066】

【表7】

電池	正極活物質の組成	メジアン径 (μm)	容量維持率 (%)	放電電圧 (V)
D 7	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	0.5	96.1	4.60
D 8	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	1	97.0	4.60
D 9	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	6	97.7	4.60
A 8	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	10	97.8	4.60
D 10	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	20	97.7	4.60
D 11	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	30	97.1	4.60
D 12	$\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	35	96.0	4.60

10

【0067】

表6に示すように、正極活物質としてメジアン径が1～30 μm であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した電池A3及びD2～D5は、正極活物質としてメジアン径が上記範囲を外れるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した電池D1及びD6に比べて、容量維持率が大きい。

【0068】

また、表7に示すように、正極活物質としてメジアン径が1～30 μm であるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した電池A8及びD8～D11は、正極活物質としてメジアン径が上記範囲を外れるリチウム含有マンガン複合酸化物を使用した電池D7及びD12に比べて、容量維持率が大きい。

20

【0069】

上記の結果から、リチウム含有マンガン複合酸化物としては、メジアン径が1～30 μm であるものが好ましいことが分かる。電池D1及びD7の容量維持率が小さいのは、正極活物質の粒径が過小なために、一部が電解液中に溶出したためと考えられる。電池D6及びD12の容量維持率が小さいのは、正極活物質の比表面積が過小なために、充放電反応性が低下したためと考えられる。電池A3、A8、及びD1～D8の中でも、電池A3、D3、D4、A8、D9及びD10の容量維持率が特に大きいことから、リチウム含有マンガン複合酸化物としては、メジアン径が6～20 μm であるものが特に好ましいことが

30

【0070】

叙上の実施例では、扁平型のリチウム二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は、電池形状に特に制限はなく、円筒型等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

【0071】

【発明の効果】

充放電サイクル特性の良い高電圧型リチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

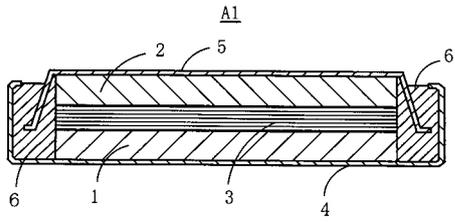
【図1】実施例で作製した扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- A 1 リチウム二次電池
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 絶縁パッキング

40

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 渡辺 浩志
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 木村 孔一

- (56)参考文献 特開2000-058058(JP,A)
特開平10-172571(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01M 4/58