

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3670864号

(P3670864)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

A

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-286075	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成10年9月21日(1998.9.21)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開2000-100434(P2000-100434A)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成12年4月7日(2000.4.7)	(74) 代理人	100095762
審査請求日	平成15年8月21日(2003.8.21)		弁理士 松尾 智弘
		(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
		(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
		(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

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】

組成式： $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ （但し、 $0.02 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、且つ x は充放電により変化する。）で表される複合酸化物を正極材料とし、 Li 基準で4.5V以上の放電電位を示す正極と、負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶かして成る非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記複合酸化物は、 $x = 1.00$ のリチウム含有量のときの格子定数 a (nm)が式： $a + 0.0098y - 0.821$ を満足する複合酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】

前記リチウム塩が、 $LiPF_6$ 又は式： $LiN(C_m F_{2m+1}SO_2)(C_n F_{2n+1}SO_2)$ （但し、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 4$ ）で表されるイミド塩である請求項1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、組成式： $Li_x Ni_y Mn_{2-y} O_4$ （但し、 $0.02 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、且つ x は充放電により変化する。）で表される複合酸化物を正極材料とし、 Li 基準で4.5V以上の放電電位を示す正極と、負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶かして成る非水電解液とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは放電電圧が高く、しかも放電容量が大きいリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極材料の改

10

20

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の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。

10

【0004】

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

【0005】

リチウム基準で4.7V付近に放電電位の平坦部分（プラトー）を有する放電電位の高い正極材料として、スピネル型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： $\text{Li}_{x+y}\text{MzMn}_{2-y-z}\text{O}_4$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.33$ 、 $0 < z < 1$ ）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（特開平9-147867号公報参照）。

20

【0006】

しかしながら、上記のリチウム含有マンガン酸化物は、放電電位は高いものの、放電容量については従来のリチウム含有マンガン酸化物と比べて殆ど差が無く小さい。

【0007】

本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、放電電圧が高く、しかも放電容量が大きい、リチウム含有マンガン酸化物を正極材料とするリチウム二次電池を提供することを目的とする。この目的は、以下に述べるように、正極材料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。

【0008】

【課題を解決するための手段】

30

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、組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （但し、 $0.02 < x < 1.10$ 、 $0.1 < y < 0.4$ 、且つxは充放電により変化する。）で表される複合酸化物を正極材料とし、Li基準で4.5V以上の放電電位を示す正極と、負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶かして成る非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記複合酸化物は、 $x = 1.00$ のリチウム含有量のときの格子定数a（nm）が式： $a + 0.0098y - 0.821$ を満足する複合酸化物であることを特徴とする。

【0010】

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、正極材料に比べて電位が卑である SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の金属酸化物が例示される。

40

【0011】

リチウム塩（電解質塩）としては、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 及び LiAsF_6 が例示される。 LiPF_6 又は式： $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ （但し、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 4$ ）で表されるイミド塩が、放電容量の大きいリチウム二次電池を得る上で、好ましい。

【0012】

非水溶媒としては、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

50

ート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、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。

【0013】

本発明電池の正極材料は、放電電位がLi基準で4.5V以上と高く、しかも $x = 1.00$ のリチウム含有量のときの格子定数 a (nm)が式： $a + 0.0098y - 0.821$ を満足する複合酸化物であるので、 $x = 1.0$ のリチウム含有量のときの格子定数 a (nm)が式： $a + 0.0098y - 0.821$ を満足しない従来の式： $\text{Li}_{x+y}\text{MzMn}_{2-y-z}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 0.33$, $0 < z < 1$)で表されるリチウム含有マンガ

10

【0014】

【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。

【0015】

実験1

本発明電池及び比較電池を作製し、両者の放電容量を比較した。

20

【0016】

(実施例1～4及び参考例1、2)

〔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($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)とをモル比1.9:0.1、1.8:0.2、1.7:0.3、1.6:0.4、1.5:0.5又は1.4:0.6で混合して混合物とし、各混合物を50体積%のエチルアルコール水溶液に入れて激しく攪拌した後、30体積%のアモン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)とをモル比2.0:1.0で混合して混合物とし、この混合物を酸素気流中にて700°Cで20時間焼成した後、ジェットミルで粉碎して、順に正極材料としてのメジアン径6 μm の $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 及び $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$ を作製した。粉末X線回折により、各正極材料の格子定数 a を求めたところ、順に0.82002(nm)、0.81884(nm)、0.81776(nm)、0.81674(nm)、0.81587(nm)及び0.81512(nm)であった。いずれも単相のスピンル型化合物であった。

30

【0017】

図1は、縦軸に各正極材料の格子定数 a の値を、横軸に各正極材料を表す組成式： $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中の y の値を、それぞれとて示したグラフである。図2に示すように、各正極材料のプロット(y, a)(図1に示す。)は全て、 $a + 0.0098y - 0.821$ の領域内にあった。

40

【0018】

上記の各正極材料と、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/ cm^2 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、6種の正極を作製した。

【0019】

〔負極の作製〕

リチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて、負極を作製した。

【0020】

50

〔非水電解液の調製〕

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、 LiBF_4 を 1 モル / リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0021】

〔リチウム二次電池の作製〕

上記の各正極、負極及び非水電解液を使用して、常法により扁平型のリチウム二次電池（本発明電池 A 1 ~ A 4 及び参考電池 C 1、C 2）を作製した。正極と負極の容量比は、1 : 1 . 1 とした。セパレータとしては、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。以下の電池も正極と負極の容量比を全て 1 : 1 . 1 とした。図 2 は、作製したリチウム二次電池 A の断面図であり、同図に示す電池 A は、正極 1、負極 2、これらを離間するセパレータ 3、正極缶 4、負極缶 5、正極集電体 6、負極集電体 7、絶縁パッキング 8 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収容されており、正極 1 は正極集電体 6 を介して正極缶 4 に、負極 2 は負極集電体 7 を介して負極缶 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り出し得るようになっている。

10

【0022】

〔比較例 1 ~ 6〕

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 . 9 : 0 . 1 : 0 . 5、1 . 8 : 0 . 2 : 0 . 5、1 . 7 : 0 . 3 : 0 . 5、1 . 6 : 0 . 4 : 0 . 5、1 . 5 : 0 . 5 : 0 . 5 又は 1 . 4 : 0 . 6 : 0 . 5 で混合して混合物とし、各混合物を大気中にて 700 °C で 20 時間焼成した後、ジェットミルで粉碎して、順に正極材料としてのメジアン径 6 μm の $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 及び $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$ を作製した。粉末 X 線回折により、各正極材料の格子定数 a を求めたところ、順に 0 . 82028 (nm)、0 . 81934 (nm)、0 . 81842 (nm)、0 . 81745 (nm)、0 . 81640 (nm) 及び 0 . 81538 (nm) であった。いずれも単相のスピネル型化合物であった。

20

【0023】

図 1 に、各正極材料の (y , a) をプロットして示す。図 1 に示すように、各正極材料のプロット (y , a) (図 1 に示す。) は全て、 $a + 0 . 0098y > 0 . 821$ の領域内にあった。

30

【0024】

正極に上記の各正極材料を使用したこと以外は実施例 1 ~ 4 と同様にして、比較電池 B 1 ~ B 6 を作製した。

【0025】

〔各電池の放電容量〕

各電池を、0 . 15 mA / cm^2 で 4 . 9 V まで充電した後、0 . 15 mA / cm^2 で 3 . 0 V まで放電して、それぞれの正極材料 1 g 当たりの放電容量 (mA h / g) を求めた。各電池の放電容量を表 1 に示す。

40

【0026】

【表 1】

電池	正極材料	y	格子定数 a (nm)	放電容量 (mAh/g)	放電電圧 (V)
A 1	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	0.1	0.82002	1 2 6	4 . 1 0
A 2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$	0.2	0.81884	1 2 7	4 . 2 5
A 3	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$	0.3	0.81776	1 3 0	4 . 4 0
A 4	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$	0.4	0.81674	1 3 1	4 . 5 6
C 1	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	0.5	0.81587	1 3 0	4 . 6 3
C 2	$\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$	0.6	0.81512	1 2 6	4 . 6 4
B 1	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$	0.1	0.82028	1 1 8	4 . 1 0
B 2	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_4$	0.2	0.81934	1 1 9	4 . 2 4
B 3	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$	0.3	0.81842	1 2 1	4 . 3 9
B 4	$\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$	0.4	0.81745	1 2 1	4 . 5 6
B 5	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	0.5	0.81640	1 2 0	4 . 6 3
B 6	$\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$	0.6	0.81538	1 1 8	4 . 6 3

10

【 0 0 2 7 】

表 1 に示すように、本発明電池 A 1 ~ A 4 は、比較電池 B 1 ~ B 6 に比べて放電容量が大きい。

【 0 0 2 8 】

実験 2

リチウム塩（電解質塩）の種類と放電容量の関係を調べた。

【 0 0 2 9 】

非水電解液の調製において、リチウム塩として、 LiBF_4 1 モル / リットルに代えて LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 又は $\text{LiN}(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2$ 1 モル / リットルを使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明電池 A 7 ~ A 14 を作製した。次いで、各電池について、実験 1 と同じ条件の充放電試験を行い、それぞれの正極材料 1 g 当たりの放電容量 (mAh/g) を求めた。各電池の放電容量を表 2 に示す。表 2 には、本発明電池 A 1 の放電容量も表 1 より転記して示してある。

【 0 0 3 0 】

【 表 2 】

電池	リチウム塩	放電容量 (mAh/g)	放電電圧 (V)
A 1	LiBF_4	1 2 6	4 . 1 0
A 7	LiPF_6	1 3 1	4 . 1 0
A 8	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	1 3 1	4 . 1 0
A 9	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$	1 3 0	4 . 1 0
A 10	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$	1 3 0	4 . 1 0
A 11	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	1 3 1	4 . 1 0
A 12	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	1 3 1	4 . 1 0
A 13	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	1 3 0	4 . 1 0
A 14	$\text{LiN}(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2$	1 3 0	4 . 1 0

40

【 0 0 3 1 】

表 2 に示すように、本発明電池 A 7 ~ A 14 は、本発明電池 A 1 に比べて、放電容量が大きい。この結果から、リチウム塩としては、 LiPF_6 又は式： $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (但し、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 4$) で表されるイミド塩が好ま

50

しいことが分かる。この実験では、正極材料として $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ を使用したが、本発明で規定する範囲内の他の組成の正極材料を使用した場合においても、 LiPF_6 又は式： $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (但し、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 4$) で表されるイミド塩が好ましいことを、確認した。

【0032】

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、種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

【0033】

【発明の効果】

放電電圧が高く、しかも放電容量が大きいリチウム二次電池が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した各正極材料の (y, a) をプロットして示したグラフである。

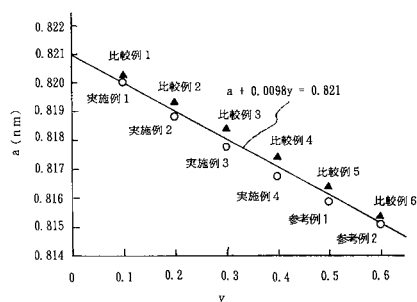
【図2】実施例で作製した扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

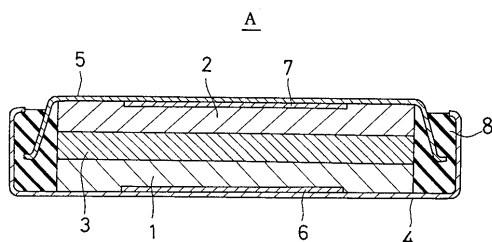
- A リチウム二次電池
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (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 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平08-298115(JP,A)
国際公開第98/004010(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01M 4/00- 4/62
H01M 10/40