

(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2007-242581

(P2007-242581A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5 H O 5 0
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
	HO 1 M 10/40 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2006-93957 (P2006-93957)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006.3.30)		三洋電機株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-31166 (P2006-31166)		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(32) 優先日	平成18年2月8日 (2006.2.8)	(74) 代理人	100095382
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	清水 紀之
			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	北尾 英樹
			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

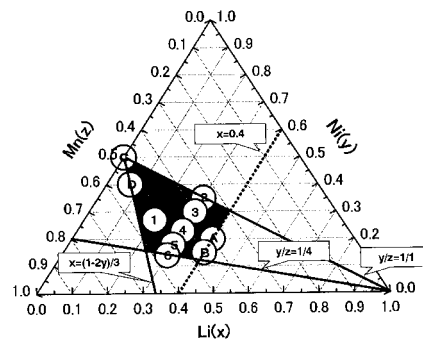
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 遷移金属としてニッケル及びマンガンを含むリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、充電側出力と放電側出力のバランスと出力特性を改善し、初期充放電効率と放電容量を向上する。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、空間群R-3mに属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる3bサイトにLiを含むLi_{1-x}Ni_yMn_zO_{2-a} (式中xは0<x<0.4、yは0.12<y<0.5、zは0.3<z<0.62、aは0≤a<0.5の範囲内であり、かつx>(1-2y)/3、1/4≤y/z≤1.0、x+y+z=1.0の関係を満足する。)で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる 3 b サイト中に Li を含有する $Li [Li_x Ni_y Mn_z] O_{2-a}$ (式中 x は $0 < x < 0.4$ 、 y は $0.12 < y < 0.5$ 、 z は $0.3 < z < 0.62$ 、 a は $0 \leq a < 0.5$ の範囲内であり、かつ $x > (1 - 2y) / 3$ 、 $1 / 4 \leq y / z \leq 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ の関係を満足する。) で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を前記正極活物質として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる 3 b サイト中に Li を含有する $Li [Li_x Ni_y Mn_z M_b] O_{2-a}$ (式中 x は $0 < x < 0.4$ 、 y は $0.12 < y < 0.5$ 、 z は $0.3 < z < 0.62$ 、 a は $0 \leq a < 0.5$ の範囲内であり、 M は原子価 2 から 6 の少なくともひとつの金属元素であり、かつ $x > (1 - 2y) / 3$ 、 $1 / 4 \leq y / z \leq 1.0$ 、 $0 < b / (y + z) \leq 0.1$ 、 $1.0 \leq x + y + z + b \leq 1.1$ の関係を満足する。) で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を前記正極活物質として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

20

【請求項 3】

前記金属元素 M が、 Mg 、 Al 、 Zr 、 Ti 、 Nb 、 W 、及び Mo から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記正極の電位が $4.45 V$ (vs. Li / Li^+) 以上となるまで充電した際の正極に対する負極の容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) が 1.0 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、遷移金属としてニッケル及びマンガンを含むリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、排ガスによる環境問題を解決するため、自動車のガソリンエンジンと、電気モーターを併用した H E V (Hybrid Electric Vehicle) の開発が国際レベルで進められている。H E V 用電源としては、従来ニッケル水素二次電池が用いられているが、より高電圧、高容量のリチウムイオン二次電池の実用化が待望されている。

【0003】

40

H E V 用途のリチウムイオン二次電池の重大な課題の 1 つに、低コスト化が挙げられる。すでに実用化されている携帯電話、カムコーダー、ノート型パソコン等の携帯用電子機器等の電源用のリチウムイオン二次電池には、正極活物質に Co を含む複合酸化物が主に用いられているが、コスト面から大型の H E V 用リチウムイオン二次電池では Co などの高価な金属元素を含まない正極材料が望ましい。また、H E V 用途では、特に電池回生を効率良く行うために、充電側出力が高い方がシステム設計上好ましく、従って充放電電圧が低い電池が要望されており、さらに充電側出力と放電側出力のバランスがよい電池が望ましい。特に H E V 用途では電池の全容量範囲を均等に使用するのではなく、SOC 50 % 近辺の充電領域を中心に使用するため、この範囲において充放電電圧が低く、充電側出力と放電側出力のバランスの取れた電池設計が必要とされる。しかしながら、コバルト酸

50

リチウム LiCoO_2 や、ニッケル酸リチウム LiNiO_2 、リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 、 Ni-Co-Mn 三元系複合酸化物等の従来用いられてきた活物質では、正極の電位が高いため、電池電圧が高くなり、充電側の出力が小さくなってしまおうという問題があった。これらの事情から、HEV用リチウムイオン二次電池では低コスト、低電圧で、出力特性に優れた設計の電池が求められている。

【0004】

上記のような要望を満たすHEV用リチウムイオン二次電池用正極材料として、近年、リチウム含有オリビン型リン酸塩、 Ni-Mn 系複合酸化物等の比較的安価に供給できる元素のみからなる活物質が幅広く研究されている。これらの中でも、空間群 $R-3m$ に帰属される結晶構造を有し、遷移金属サイトにリチウムを含有する $\text{Li}(\text{LiNiMn})$ 複合酸化物は、初回充電時 4.45V (vs. Li/Li^+) 以上において $3b$ サイト中のリチウムの脱離が生じ、この反応以降 3.5V (vs. Li/Li^+) 以下において $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応による容量が得られるため、上述したような従来実用化されている正極材料と比較して、SOC 50%において充放電電位を $100\sim 200\text{mV}$ 程度も低くすることが可能である。これらの特性から $\text{Li}(\text{LiNiMn})$ 複合酸化物は、安価で高容量、かつ高い充電側出力を得られる正極材料として注目されている（特許文献1）。

10

【0005】

しかしながら、上記先行技術に開示された $\text{Li}(\text{LiNiMn})$ 複合酸化物は、初回充電時の不可逆容量が高くなるため、正極活物質の初期充放電効率が低く、そのため電池設計において対向する負極を過剰に用いなければならなくなり、電池容量の低下、負荷特性の低下等の問題があった。

20

【特許文献1】米国特許公開 2003/0108793 A1号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、遷移金属としてニッケル及びマンガンを含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、充電側出力と放電側出力のバランスがよく、かつ出力特性に優れ、さらに初期充放電効率と放電容量の高い非水電解質二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる $3b$ サイト中に Li を含有する $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_{2-a}$ （式中 x は $0 < x < 0.4$ 、 y は $0.12 < y < 0.5$ 、 z は $0.3 < z < 0.62$ 、 a は $0 \leq a < 0.5$ の範囲内であり、かつ $x > (1-2y)/3$ 、 $1/4 \leq y/z \leq 1.0$ 、 $x+y+z=1.0$ の関係を満足する。）で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴としている。

【0008】

本発明においては、 $3b$ サイト中に Li を含有する上記特定の組成式で示されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いている。このようなリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることにより、充電側出力と放電側出力のバランスがよく、かつ出力特性に優れ、さらに初期充放電効率と放電容量の高い非水電解質二次電池とすることができる。

40

【0009】

本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_{2-a}$ において、遷移金属の含まれる $3b$ サイト中の Li の量を示す x は、 $0 < x < 0.4$ であり、リチウムニッケルマンガン複合酸化物中の Ni の量を示す y は $0.12 < y < 0.5$ であり、同じくリチウムニッケルマンガン複合酸化物中の Mn の量を示す z は $0.3 < z <$

50

0.62であり、酸素欠損量を示す a は $0 \leq a < 0.5$ であり、 x 、 y 及び z は、 $x > (1 - 2y) / 3$ 、 $1/4 \leq y/z \leq 1.0$ 、 $x + y + z = 1.0$ の関係を満足している。 x 、 y 、 z 及び a が上記範囲内であり、 x 、 y 及び z が上記関係を満足することにより、従来のリチウムニッケルマンガン複合酸化物よりも優れた初期充放電効率及び放電容量を示し、優れた回生出力特性を示す。

【0010】

特に、回生出力特性を大きくするために、初回充電時に脱離する3bサイト中のリチウムを多くし、 $Mn^{4+} / ^{3+}$ のレドックス領域を広範囲に得ることにより充放電電位を低くする観点からは、 x 、 y 及び z は、 $0.2 < x < 0.4$ 、 $0.3 < y < 0.4$ 、 $0.4 < z < 0.62$ 、 $1/4 \leq y/z \leq 1/2$ の範囲であることがさらに好ましい。

10

【0011】

本発明におけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物においては、2価から6価を有する少なくとも1つの金属元素Mがさらに含有されていてもよい。具体的には、B、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、Te、Ba、ランタノイド元素、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Pb、Bi、Ra、アクチノイド元素等がさらに含まれていてもよい。金属元素Mの添加量としては、遷移金属サイト3b中に含まれる遷移金属元素に対して、モル比率で0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001以上0.05以下である。従って、本発明の他の局面に従う非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる3bサイト中にLiを含有する $Li [Li_x Ni_y Mn_z M_b] O_{2-a}$ （式中 x は $0 < x < 0.4$ 、 y は $0.12 < y < 0.5$ 、 z は $0.3 < z < 0.62$ 、 a は $0 \leq a < 0.5$ の範囲内であり、Mは原子価2から6の少なくともひとつの金属元素であり、かつ $x > (1 - 2y) / 3$ 、 $1/4 \leq y/z \leq 1.0$ 、 $0 < b / (y + z) \leq 0.1$ 、 $1.0 \leq x + y + z + b \leq 1.1$ の関係を満足する。）で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を前記正極活物質として用いることを特徴としている。

20

【0012】

上記一般式における金属元素Mは、Mg、Al、Zr、Ti、Nb、W、及びMoから選ばれる少なくとも一種であることが特に好ましい。

30

【0013】

なお、本発明における空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる3bサイト中にLiを含有する $Li [Li_x Ni_y Mn_z] O_{2-a}$ で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の3bサイト中のLi量は、X線回析法または中性子回析法を用いて決定づけることが好ましい。また、この際、結晶構造は $R-3m$ 以外に $P3_112$ に帰属される構造を有していても、本発明の効果が得られる。

【0014】

また、本発明の非水電解質二次電池においては、正極の電位が4.45V（vs. Li / Li^+ ）以上となるまで充電した際の正極に対する負極の容量比（負極充電容量／正極充電容量）が1.0以上であることが好ましく、さらには1.0～1.2の範囲であることが好ましい。すなわち、本発明の非水電解質二次電池は、正極の電位が4.45V（vs. Li / Li^+ ）以上となるまで充電して用いることが好ましい。従って、負極活物質として黒鉛などの炭素材料を用いる場合には、電池電圧が4.35V以上となるように充電終止電圧を設定することが好ましい。さらに正極の電位を4.45～4.80V（vs. Li / Li^+ ）となるまで充電することが好ましく、従って、炭素材料を負極活物質とする場合には、4.35～4.70Vの充電終止電圧とすることが好ましい。

40

【0015】

本発明における非水電解質の溶質としては、非水電解質二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、Li

50

PF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに、これらの塩に加え、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩が含まれていてもよく、より好ましくはリチウムービス（オキサラト）ボレートが含まれていてもよい。

【0016】

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来より非水電解質二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートを用いることができる。特に、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が好ましく用いられる。

10

【0017】

本発明における負極活物質は、特に限定されるものではないが、充放電に伴うリチウムの挿入－脱離反応が可逆的に行われる炭素材料であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明に従い、空間群 $R-3m$ に属する六方晶系の層状岩塩構造を有し、かつ遷移金属の含まれる 3b サイト中に Li を含有する、上記特定の組成式で示されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることにより、充電側出力と放電側出力のバランスがよく、かつ出力特性に優れ、さらに初期充放電効率と放電容量の高い非水電解質二次電池とすることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない限り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。

【0020】

（実施例 1）

30

〔正極活物質の作製〕

$\text{Li}(\text{LiNiMn})\text{O}_2$ 複合酸化物は、 Ni 塩と Mn 塩との混合溶液にアルカリ溶液を加えて Ni と Mn の水酸化物を共沈させることによって得た Ni と Mn の複合水酸化物を用いて、 Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.20:0.27:0.53 になるように混合し、この混合物を空気雰囲気中 500℃で 10 時間仮焼成を行った後、1000℃で 20 時間焼成することにより作製した。得られた $\text{Li}(\text{LiNiMn})\text{O}_2$ 複合酸化物の組成は $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ であった。

【0021】

〔正極の作製〕

40

上記のように作製した正極活物質と、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶かした N -メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質と導電剤と結着剤の重量比が 90:5:5 となるように調整した後、混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

【0022】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とジメチルカーボネート（DMC）とをそれぞれ体積比 3:3:4 で混合した溶媒に対し、溶質としての LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解し、さらに被膜形成剤としてのビニレンカーボネート

50

(V C) を 1 重量% となるように溶解することで電解液を作製した。

【0023】

〔三電極式ビーカーセルの作製〕

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、上記のようにして作製した正極及び電解液を用いて、図7に示す三電極式ビーカーセルを作製した。図7に示すように、ビーカー内には電解液4が入れられており、電解液4に作用極1、対極2及び参照極3が挿入されている。上記正極を作用極1として用い、対極2及び参照極3としてはリチウム金属を用いて、セル1を作製した。

【0024】

〔充放電試験〕

室温にて、1 mA で 4.6 V (vs. Li/Li⁺) まで充電した後、10 分間休止し、その後 1 mA で 2.0 V (vs. Li/Li⁺) まで放電するサイクルを行い、このサイクルの充放電効率を初期充放電効率とし、初期充放電効率と放電容量の結果を得た。

【0025】

〔I V 抵抗測定試験〕

充電側 I V 抵抗の算出は以下の試験から行った。

【0026】

1) 1 mA 充電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 放電 (10 秒) → 休止 (5 分)

2) 5 mA 充電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 放電 (50 秒) → 休止 (5 分)

3) 10 mA 充電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 放電 (100 秒) → 休止 (5 分)

4) 20 mA 充電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 放電 (200 秒) → 休止 (5 分)

室温にて、1) ~ 4) の充放電試験を順に行い、それぞれの充電時の 10 秒後の電位を計測し、その電流値による変化の傾きから I V 抵抗を、またその切片から O C V を算出した。

【0027】

I V 抵抗と O C V から以下の式を用いて充電側の出力値を算出した。

【0028】

充電側出力 (W) = (4300 - O C V) / I V 抵抗 × 4300

放電側 I V 抵抗の算出は以下の試験から行った。

【0029】

1) 1 mA 放電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 充電 (10 秒) → 休止 (5 分)

2) 5 mA 放電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 充電 (50 秒) → 休止 (5 分)

3) 10 mA 放電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 充電 (100 秒) → 休止 (5 分)

4) 20 mA 放電 (10 秒) → 休止 (5 分) → 1 mA 充電 (200 秒) → 休止 (5 分)

室温にて、1) ~ 4) の充放電試験を順に行い、それぞれの放電時の 10 秒後の電位を計測し、その電流値による変化の傾きから I V 抵抗を、またその切片から O C V を算出した。

【0030】

I V 抵抗と O C V から以下の式を用いて充電側、放電側それぞれの出力値を算出した。

【0031】

I V 抵抗と O C V から以下の式を用いて放電側の出力値を算出した。

【0032】

放電側出力 (W) = (O C V - 2000) / I V 抵抗 × 2000

以上の式から算出した充電側、放電側それぞれの出力値を用い、充電側 / 放電側出力比を以下のようにして算出した。

【0033】

充電側 / 放電側出力比 = 充電側出力 / 放電側出力

(実施例 2)

実施例 1 において正極活物質の作製時に Li₂CO₃ と Ni-Mn 複合水酸化物を Li : Ni : Mn 元素のモル比が 1.30 : 0.35 : 0.35 になるように混合する以外は

10

20

30

40

50

同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル2を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0034】

(実施例3)

実施例1において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が $1.30:0.30:0.40$ になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.40}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル3を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0035】

(実施例4)

実施例1において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が $1.30:0.23:0.47$ になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル4を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0036】

(実施例5)

実施例1において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が $1.30:0.18:0.52$ になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.52}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル5を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0037】

(実施例6)

実施例1において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が $1.30:0.14:0.56$ になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル6を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0038】

(実施例7)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mg}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.0035$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mg}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル7を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0039】

(実施例8)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mg}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.007$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mg}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル8を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0040】

(実施例9)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mg}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.014$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mg}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル9を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0041】

(実施例10)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Al}$ 元

10

20

30

40

50

素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.0035$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 10 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0042】

(実施例 11)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Al}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.007$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 11 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。 10

【0043】

(実施例 12)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Al}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.014$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Al}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 12 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0044】

(実施例 13)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と ZrO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.0035$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Zr}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 13 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。 20

【0045】

(実施例 14)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と ZrO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.007$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Zr}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 14 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。 30

【0046】

(実施例 15)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と ZrO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Zr}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.014$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Zr}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 15 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0047】

(実施例 16)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と TiO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Ti}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.0035$ になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ピーカーセル 16 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。 40

【0048】

(実施例 17)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と TiO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Ti}$ 元素のモル比が $1.3 : 0.23 : 0.47 : 0.007$ になるように混合する以外は実施例 1 と 50

同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル17を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0049】

(実施例18)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と TiO_2 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Ti}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.014$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Ti}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル18を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

10

【0050】

(実施例19)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と Nb_2O_5 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Nb}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.0035$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Nb}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル19を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0051】

(実施例20)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と Nb_2O_5 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Nb}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.007$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Nb}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル20を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

20

【0052】

(実施例21)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と Nb_2O_5 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Nb}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.014$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Nb}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル21を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

30

【0053】

(実施例22)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と WO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{W}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.0035$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{W}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル22を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0054】

(実施例23)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と WO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{W}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.007$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{W}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例1と同様に三電極式ピーカーセル23を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

40

【0055】

(実施例24)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と WO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{W}$ 元素のモル比が $1.3:0.23:0.47:0.014$ になるように混合する以外は実施例1と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{W}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。そ

50

の後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル 24 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0056】

(実施例 25)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と MoO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mo}$ 元素のモル比が 1.3:0.23:0.47:0.0035 になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mo}_{0.0035}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル 25 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0057】

10

(実施例 26)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と MoO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mo}$ 元素のモル比が 1.3:0.23:0.47:0.007 になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mo}_{0.007}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル 26 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0058】

(実施例 27)

Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物と MoO_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mo}$ 元素のモル比が 1.3:0.23:0.47:0.014 になるように混合する以外は実施例 1 と同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Mo}_{0.014}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル 27 を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

20

【0059】

(比較例 1)

実施例 1 において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.40:0.20:0.40 になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル A を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0060】

30

(比較例 2)

実施例 1 において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.40:0.15:0.45 になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル B を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0061】

(比較例 3)

実施例 1 において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.00:0.50:0.50 になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル C を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

40

【0062】

(比較例 4)

実施例 1 において正極活物質の作製時に Li_2CO_3 と Ni-Mn 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.07:0.40:0.53 になるように混合する以外は同様に作製し、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.07}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ を得た。その後実施例 1 と同様に三電極式ビーカーセル D を作製し、充放電試験を行い、結果を得た。

【0063】

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 のセル 1 ～ 6 及びセル A ～ D についての初期充放電効率及び放電容量の測定結果を、表 1 に示す。

50

【0064】

実施例4及び実施例7～27のセル4及びセル7～27についての充電側IV抵抗、放電側IV抵抗、充電側／放電側出力比の測定結果を、表2に示す。

【0065】

また、セル1～6及びセルA、B、Dの初期充放電効率を図2に、セル1～6及びセルA～Dの放電容量を図3にそれぞれ示す。

【0066】

【表1】

	セル	組成	初期充放電効率 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$	72.19	205.52
実施例2	2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}]\text{O}_2$	73.09	184.40
実施例3	3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.40}]\text{O}_2$	73.14	190.43
実施例4	4	$\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$	61.29	195.72
実施例5	5	$\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.52}]\text{O}_2$	62.52	201.08
実施例6	6	$\text{Li}[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$	61.92	194.11
比較例1	A	$\text{Li}[\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}]\text{O}_2$	47.93	107.77
比較例2	B	$\text{Li}[\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$	54.43	150.62
比較例3	C	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}]\text{O}_2$	81.13	161.65
比較例4	D	$\text{Li}[\text{Li}_{0.07}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$	59.53	182.67

【0067】

【表2】

	セル	添加元素	添加量 (mol%)	充電側IV抵抗 (Ω)	放電側IV抵抗 (Ω)	充電側／放電側 出力比
実施例4	4	なし	0	7.84	8.61	0.495
実施例7	7	Mg	0.5	9.31	10.75	0.719
実施例8	8		1.0	7.21	7.80	0.639
実施例9	9		2.0	8.57	9.82	0.672
実施例10	10	Al	0.5	8.60	9.56	0.672
実施例11	11		1.0	8.80	9.80	0.681
実施例12	12		2.0	11.8	13.6	0.687
実施例13	13	Zr	0.5	7.12	7.77	0.689
実施例14	14		1.0	7.52	8.13	0.662
実施例15	15		2.0	8.13	8.64	0.624
実施例16	16	Ti	0.5	7.04	7.72	0.666
実施例17	17		1.0	7.16	7.68	0.653
実施例18	18		2.0	6.49	6.74	0.603
実施例19	19	Nb	0.5	7.21	7.89	0.699
実施例20	20		1.0	5.71	5.85	0.609
実施例21	21		2.0	6.28	6.62	0.679
実施例22	22	W	0.5	7.10	8.04	0.736
実施例23	23		1.0	5.60	5.83	0.677
実施例24	24		2.0	5.29	5.32	0.633
実施例25	25	Mo	0.5	6.34	6.57	0.646
実施例26	26		1.0	8.71	9.78	0.765
実施例27	27		2.0	5.74	5.85	0.624

【0068】

表1並びに図2及び図3に示す結果から明らかなように、本発明に従う組成を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた実施例1～6のセル1～6は、比較例1～4のセルA～Dに比べ、優れた初期充放電効率及び放電容量が得られている。

10

20

30

40

50

【0069】

図1は、実施例1～6のセル1～6と比較例1～4のセルA～Dにおけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物のLi-Ni-Mn三相図を示している。本発明におけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、図1において、 $x = 0.4$ 、 $x = (1 - 2y) / 3$ 、 $y / z = 1 / 4$ 、及び $y / z = 1 / 1$ の4つの直線で囲まれる領域（ただし、 $x = 0.4$ の線上、及び $x = (1 - 2y) / 3$ の線上は含まれない）内の組成を有するものである。

【0070】

実施例のセル1～6と、特許文献1において報告されている従来のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いた比較例のセルDとの比較から、遷移金属の含まれる3bサイト中のLiの量xが、 $(1 - 2y) / 3$ よりも多い組成において、すなわち、 $x > (1 - 2y) / 3$ の条件において、初期充放電効率及び放電容量が向上することが確認された。 10

【0071】

さらに、実施例のセル1～6と、Liの量xが0.4である比較例のセルA及びBとの比較から、Liの量が0.4であると、初期充放電効率及び放電容量が低下することが確認された。従って、本発明に従い遷移金属の含まれる3bサイト中のLiの量xは、0.4よりも小さくすることが好ましいことが確認された。

【0072】

また、実施例のセル1～6と、比較例のセルCとの比較から明らかなように、遷移金属の含まれる3bのサイトにLiが含まれない場合には、本発明の放電容量向上の効果が得られないことが確認された。 20

【0073】

本発明においては、特に3bサイト中のリチウム脱離反応後の $Mn^{4+} / ^{3+}$ の容量域を使用した場合に顕著な効果が確認される。このため、Niの量yよりもMnの量zの方が大きい場合に、より大きな効果が得られるが、Mnの量が大きすぎると不可逆容量が増加し、初期充放電効率が低下してしまう。従って、Ni/Mnの比 y / z は1より小さいことが好ましく、 $1 / 4$ よりも大きいことが好ましい。

【0074】

表2並びに図4に示す結果から明らかなように、本発明に従う原子価2から6の少なくともひとつの金属元素を添加したリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた実施例7～27のセル7～27は、金属元素を添加していない実施例4のセル4に比べ、充電側／放電側出力比が1に近い値を示し、充電側出力と放電側出力のバランスが改善されている。 30

【0075】

また、表2並びに図5及び図6に示す結果から明らかなように、特に原子価4から6の少なくともひとつの金属元素を添加したリチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた実施例13～27のセル13～27は、金属元素を添加していない実施例4のセル4、及び原子価2から3の少なくともひとつの金属元素を添加した実施例7～12のセル7～12に比べ、充電側IV抵抗、放電側IV抵抗も大幅に低減されている。

【0076】

本発明に従い、上記特定のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いることにより、初期充放電効率及び放電容量において優れた特性が得られる理由の詳細は不明であるが、以下のように考えられる。従来のリチウムニッケルマンガン複合酸化物である $xLi[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_2 + (1 - x)Li_2MnO_3$ 及び $Li[L i_{(1 - 2y) / 3}Ni_xMn_{(2 - x) / 3}]O_2$ においては、完全に放電された状態において、Ni及びMnの価数はそれぞれ2価及び4価のみしか存在せず、酸素欠陥はほとんど生じていないと考えられる。本発明における組成では、例えばセル3の $Li[L i_{0.3}Ni_{0.3}Mn_{0.4}]O_2$ を例として挙げると、Ni及びMnの価数をそれぞれ2価及び4価として考えると、電気的中性が保たれない状態であることがわかる。また、Niが3価まで酸化された状態を考えた場合においても、電気的中性はなされない。Mnの価数についても初回充電時の4.6V (vs. Li / Li^+)で4価よりも高い酸化状態になってい 40 50

るとは考えられない。従って、初回充電を行う以前から酸素が欠陥することにより、電気的中性が保たれていると考えられ、その結果、初回充電時の電気化学的な不可逆容量が小さくなり、初期充放電効率が向上するものと考えられる。その際、放電容量が従来の活物質よりも増加する要因について詳細は不明であるが、従来の $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ と Li_2MnO_3 の固溶体で表される $x\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2 + (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の組成よりも Li を過剰に添加していることから、 Li のみを含む 3a サイト中の Li の脱離が容易となり、結果的に初回充電後の放電時に $\text{Mn}^{4+}/^{3+}$ の容量が多く得られるためと思われる。

【0077】

本発明に従い、上記特定のリチウムニッケルマンガン複合酸化物に原子価 2 から 6 の少なくともひとつの金属元素を添加することにより、充電側出力と放電側出力の出力バランスが改善される理由の詳細は不明であるが、以下のように考えられる。充電側出力と放電側出力の出力バランスが改善されるためには OCV を低くする必要がある。本発明におけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物で $\text{SOC} 50\%$ の OCV を下げるには、初回充電時の 3b サイト中のリチウムの脱離反応を経て生じる $\text{Mn}^{4+}/^{3+}$ の容量が全容量に対して大きくなればよい。本発明で添加した金属元素は充放電に関与せずに存在していると思われるが、これらの金属元素が充放電に関するニッケル、及びマンガンの近傍に存在することで、電子状態に影響を与えられると思われる。例えば、原子価 3 の金属元素を添加した場合、放電状態では原子価 2 で存在すると思われるニッケルは近傍の金属元素の影響で原子価 2 よりも高くなり、原子価 4 で存在すると思われるマンガンは原子価 4 よりも低くなる。この結果ニッケルのレドックス反応による容量の割合が小さくなり、マンガンのレドックス反応による容量の割合が大きくなるため、 OCV は下がる。一方、原子価 6 の金属元素を添加した場合、ニッケルは近傍の金属元素の影響で原子価 2 よりも高くなり、マンガンもまた原子価 4 よりも高くなる。しかしながら、マンガンの原子価 4 から 5 への酸化反応は本発明の充放電反応中では生じず、充放電には関与しないと考えられるため、結果ニッケルの容量のみが下がり、マンガンの容量が全体に占める割合は大きくなる。これらの効果により、金属元素を添加することで OCV が低下し、充電側出力と放電側出力の出力バランスが改善されるものとする。

【0078】

また、本発明に従い、上記特定のリチウムニッケルマンガン複合酸化物に原子価 4 から 6 の少なくともひとつの金属元素を添加することにより、充電側 IV 抵抗、放電側 IV 抵抗が低減される理由についての詳細も不明であるが、以下のように考えられる。これら原子価 4 以上の金属元素は、結晶中のニッケル、マンガンと置換されずらく、結晶格子外に存在している可能性が高い。従ってこれらの原子価 4 以上の元素を添加することにより、焼成時の結晶成長が阻害され、結晶子サイズが小さくなっていると思われる。その結果、充放電に伴う活物質中のリチウムの拡散が容易になり、 IV 抵抗が低減されるものと考えられる。

【0079】

以上のように、本発明に従う組成を有する $\text{Li}(\text{LiNiMn})\text{O}_2$ 複合酸化物を正極活物質として用いることにより、初期充放電効率と放電容量を改善することができ、回生出力特性に優れた電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】本発明に従うリチウムニッケルマンガン複合酸化物における $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$ の組成領域を示す三相図。

【図 2】本発明に従う実施例の初期充放電効率を示す図。

【図 3】本発明に従う実施例の放電容量を示す図。

【図 4】本発明に従う実施例の充電側／放電側出力比を示す図。

【図 5】本発明に従う実施例の充電側 IV 抵抗を示す図。

【図 6】本発明に従う実施例の放電側 IV 抵抗を示す図。

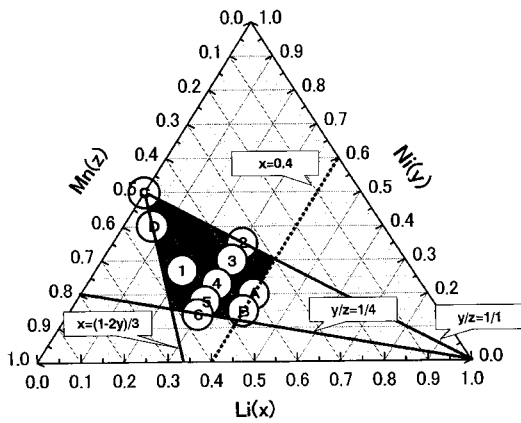
【図 7】三電極式ビーカーセルを示す模式的断面図。

【符号の説明】

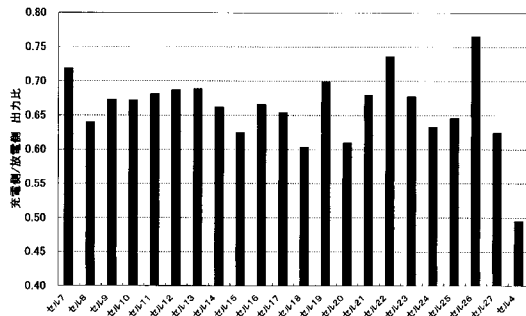
【0 0 8 1】

- 1 … 作用極
- 2 … 対極
- 3 … 参照極
- 4 … 電解液

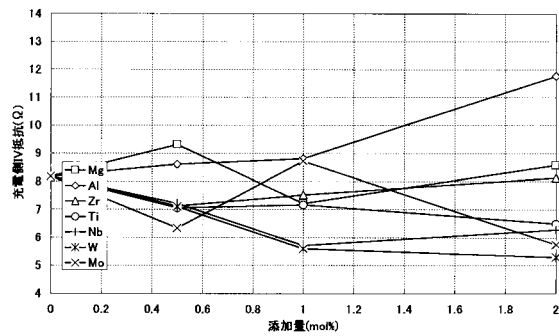
【図 1】



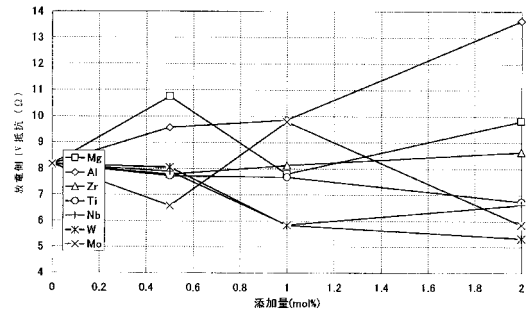
【図 4】



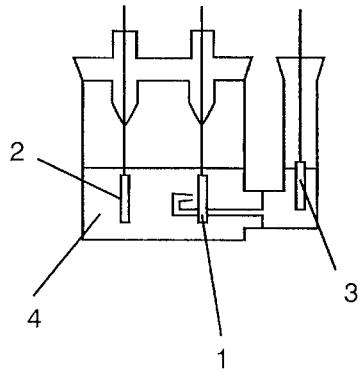
【図 5】



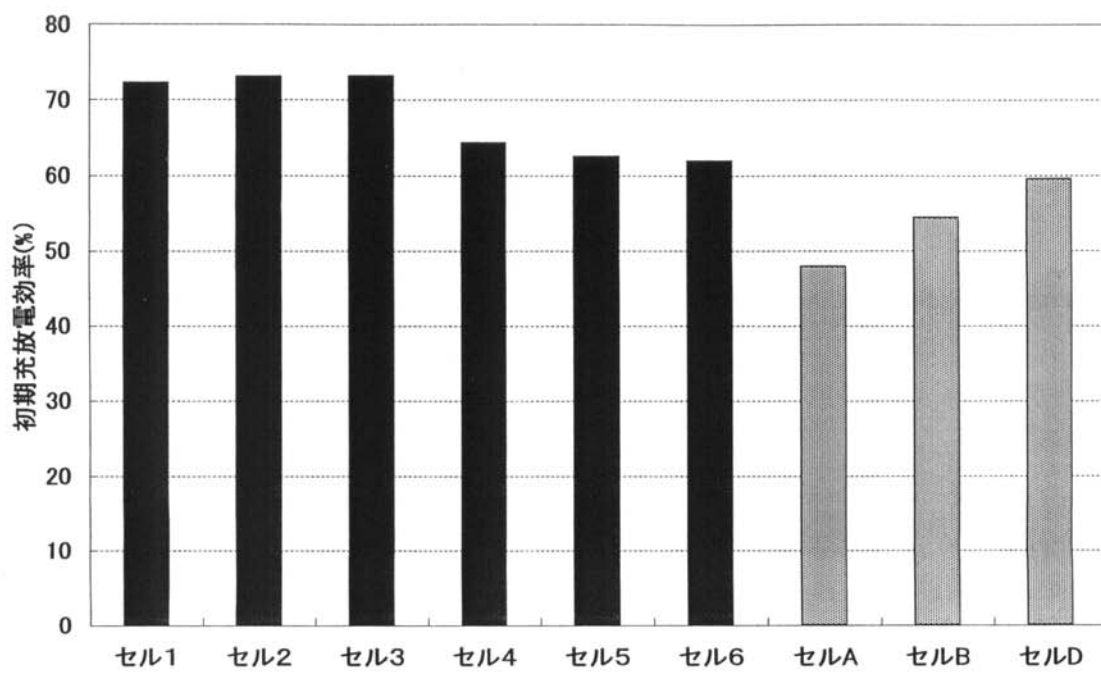
【図 6】



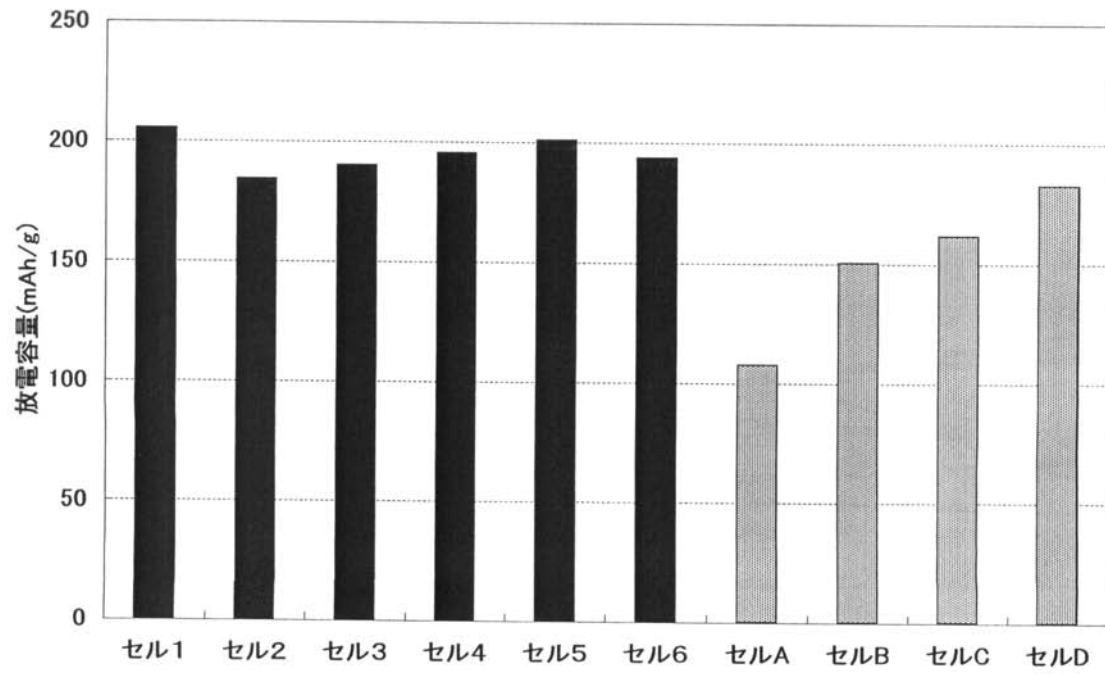
【図 7】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 喜田 佳典

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

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK18 AL06 AL12 AM03 AM05 AM07 EJ04

EJ12 HJ02 HJ18

5H050 AA02 AA08 BA17 CA08 CA09 CA29 CB07 CB12 EA08 EA24

GA28 HA02 HA18