

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3611190号

(P3611190)

(45) 発行日 平成17年1月19日(2005. 1. 19)

(24) 登録日 平成16年10月29日(2004. 10. 29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/58

C O 1 G 45/00

C O 1 G 45/00

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-58104 (P2000-58104)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成12年3月3日(2000. 3. 3)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2001-250552 (P2001-250552A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成13年9月14日(2001. 9. 14)	(73) 特許権者	000108030
審査請求日	平成15年3月26日(2003. 3. 26)		セイミケミカル株式会社
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
		(74) 代理人	100102141
			弁理士 的場 基憲
		(72) 発明者	宗 像 文 男
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日
			産自動車株式会社 内
		(72) 発明者	福 沢 達 弘
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日
			産自動車株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $Li_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_2$ で表わされ、化学式中の Li サイトの一部をアルカリ元素および Ag のうちから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素 A で置換し、金属元素 A の置換量 x が $0.03 < x < 0.2$ の有理数であり、Mn サイトの一部を Cr, Ga, In のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素 M で規則的な割合で置換し、Mn サイトの金属元素置換量 y が c/d 比 ($y = c/d$) で表わされ、c および d が各々 1 ないし 30 の自然数から選ばれた整数であり、 $c < d$ の関係を満たし、y の組成変動幅が ±5% 以内であり、金属元素置換量 y が $0.03 < y < 0.5$ である、Li 含有マンガン層状複合酸化物よりなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。 10

【請求項2】

請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極に用い、Li 金属、複合酸化物、窒化物、炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたことを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、これまでのスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れたリチウム層状複合酸化物よりなる非水電解質二次電池用正極活物質およびこれを正極材料として用いた 20

非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の環境問題において、ゼロエミッションである電気自動車の開発が強く求められており、充放電可能な様々な二次電池の中でも、リチウム二次電池は、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいことから、電気自動車用二次電池として期待されている。

【0003】

従来のリチウム二次電池用正極活物質としては LiCoO_2 が用いられていたが、使用環境下での安定性、価格、埋蔵量などの面から、自動車の二次電池用正極活物質としてスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) を使用することが現在検討されている (特開平11-171550号公報, 特開平11-73962号公報など)。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、二次電池用の正極活物質として使用される LiMn_2O_4 は高温での耐久性が十分でなく、電解質中へ正極材料が溶出して負極の性能劣化を招くという問題点があり、そのような問題点を解決する手段として、Mnの一部を遷移金属元素や典型金属元素で置換する手法が試みられている。ところが、高温でのサイクル耐久性を改善する目的で特開平11-71115号公報において開示されているようにMnの一部を種々の元素で置換した場合、置換の結果、結晶構造中に歪みが導入され、室温でのサイクル耐久性が悪くなるという問題点があった。さらに、サイクル耐久性の改善を狙い、結晶構造の安定性を向上するために大量の元素置換を行うと、活物質容量の低下を招いてしまうという問題点があった。

20

【0005】

また、特開平11-297323号公報に開示されているようにKを含有させてアモルファス状態にあるものとしたリチウムマンガン複合酸化物では室温以上の高温では活物質容量の低下を招いてしまうという問題点があった。

【0006】

一方、容量の面でいえば LiCoO_2 系 (活物質容量 140mAh/g) はスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系 (LiMn_2O_4 ; 活物質容量 100mAh/g) よりも高容量ではあるが、上述したように、使用環境下での安定性などが十分ではない。そこで、結晶構造中のLi含有量がスピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系 (LiMn_2O_4) より多く、 LiCoO_2 系 (活物質容量 140mAh/g) に比べて使用環境下での安定性により一層優れた高容量リチウム複合酸化物正極活物質の開発が望まれているという課題があった。

30

【0007】

このような高容量型のリチウム二次電池用正極活物質においては、結晶構造に基づく化学式中のリチウム含有量により決まることが知られている。そこで、高容量Mn含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出すために、結晶化学的な考察に基づき、新規正極活物質の探索が試みられてきた (特許第2870741号等)。

【0008】

近年、 LiMnO_2 系層状酸化物を用いることにより、従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物系に比べ2倍以上の正極活物質容量約 270mAh/g を有することが見出された (A. Robert and P. G. Bruce: Nature, vol. 381 (1996) p499.)。

40

【0009】

しかし、十分な充放電特性は例えば55 前後で得ることができるものの、室温では1/3程度に活物質容量が低下してしまうという問題点がある。また、十分な充放電特性を確保するために室温以上で充放電を繰り返すと徐々に容量が低下し、良好なサイクル耐久性が確保されないという問題点があった。

【0010】

50

【発明の目的】

本発明は、このような従来の問題点にかんがみてなされたものであって、これまでのスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れたリチウムマンガン層状複合酸化物正極活物質を提供し、この高容量のリチウムマンガン層状複合酸化物を用いた高性能なりチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明に係わる非水電解質二次電池用正極活物質は、請求項1に記載しているように、化学式 $Li_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_2$ で表わされ、化学式中のLiサイトの一部をアルカリ元素およびAgのうちから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素Aで置換し、金属元素Aの置換量xが0.03 < x < 0.2の有理数であり、Mnサイトの一部をCr, Ga, Inのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素Mで規則的な割合で置換し、Mnサイトの金属元素置換量yがc/d比(y = c/d)で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた整数であり、c < dの関係を満たし、yの組成変動幅が±5%以内であり、金属元素置換量yが0.03 < y < 0.5である、Li含有マンガン層状複合酸化物よりなるものとすることができる。

【0022】

また、本発明に係わる非水電解質リチウム二次電池は、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極に用い、Li金属、複合酸化物、窒化物、炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたことを特徴としている。

【0023】

【発明の作用】

これまでのスピネル構造および層状構造リチウムマンガン複合酸化物はMn³⁺がヤンテラーイオンであるため、強い結晶内部の格子歪みを有し、Liの充放電によりMnの価数が+3から+4まで変化し、結晶格子の体積変化が繰り返され、その結果特性の劣化が生じて十分な耐久性が得られない。そこで、Liの結晶格子からの出入りに際して、結晶格子内部の歪みが発生しないように、あらかじめ格子の支柱となりうる元素を導入して結晶構造の安定化を図ることが考えられる。そこで、我々は、このような観点で新規複合酸化物の探索を鋭意進めてきた。

【0024】

結晶化学的にNaCl型MO結晶と層状構造LiMO₂複合酸化物は非常に類似した構造であると考えられる。我々はこの規則的な構造に着目し、層状構造LiMO₂複合酸化物がMO結晶ブロックの繰り返しと考えると、層状構造LiMO₂複合酸化物はMOブロック[MO]とLiOブロック[LiO]が交互に繰り返えされた[LiO][MO]ブロックの繰り返しにより構成されたものであると考えられる。

【0025】

そこで、従来知られているナトリウムマンガン酸化物Na_{2/3}MnO₂の結晶構造について、このブロック構造を適用して考えると、Na_{2/3}MnO₂は[Na_{2/3}O][MnO]と記述することができる。

【0026】

これは[NaO][MO]ブロックにおける[NaO]ブロック中のNa占有率を規則的に欠損させることによりなっている酸化物であると理解される。このことは層状構造LiMO₂複合酸化物中のLiをNaで置き換えさらに1/3欠損させた構造であると考えられる。

【0027】

このような観点に基づき従来の層状構造LiMO₂複合酸化物中の[LiO]ブロックを一部[NaO]ブロックで置き換えることにより、従来の層状構造よりも高容量でサイクル耐久性に優れた新規な層状リチウムマンガン複合酸化物を創出させることが可能であるという考えに至った。これは、特開平11-297323号公報に開示されているような

10

20

30

40

50

アモルファス状態にあるのではなく、結晶質の結晶構造の安定化した状態を支柱となる元素で実現するものであり、耐久性に優れた新規な正極活物質を提案するものである。

【0028】

さらに、元来、結晶化学的にLiサイトとMnサイトの違いは小さく、規則的な元素置換量を選ぶことにより結晶中の歪みや化学結合の安定化が行われ、充放電時のサイクル安定性の向上と耐久安定性、電解液との反応の抑制等が可能となり、サイクル安定性に優れたマンガン層状複合酸化物正極活物質が得られるという材料設計指針に到達した。この規則的な元素置換という設計指針に基づき、例えば、高温での耐久安定性を保持させるために、Mnサイトの規則的な元素置換量 y を、 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ 、 $2/5$ 、 $1/6$ ・・・、 $1/8$ 、・・・等と選ぶことにより、従来の層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりもサイクル安定性に優れ、高容量な新規Mn含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出し、上記課題が解決できることを見だし本発明を完成するに至った。

10

【0029】

すなわち、本発明では、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質と、リチウムイオンの吸蔵放出が可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と、リチウムイオン伝導性の非水電解液を備えた非水二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物が化学式 $Li_{1-x}A_xMn_{1-y}M_yO_2$ で表わされ、化学式中のLiサイトの一部を置換する金属元素Aがアルカリ元素およびAgのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなり、金属元素Aの置換量 x が $0.03 < x < 0.2$ の有理数であり、Mnサイトの一部がCr, Ga, Inのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素Mで規則的な割合で置換されたLi含有マンガン層状複合酸化物よりなり、特に、LiサイトおよびMnサイトのいずれかもしくは両サイトの元素置換を規則的な割合で行うという物質設計指針に基づくLiサイト安定化規則置換型マンガン複合酸化物とすることにより、従来の層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりもサイクル安定性に優れ、高容量な新規リチウム複合酸化物正極活物質であるものとし、このような正極活物質を正極に用いた非水電解質リチウム二次電池としたものである。

20

【0030】

また、金属元素Aの置換量 x が $0.03 < x < 0.2$ であるようにしているが、この置換量 x が 0.03 よりも小さいと金属元素Aの置換量が少なくなって耐久性が十分に確保できない傾向となり、この置換量 x が 0.2 よりも大きいと金属元素Aの置換量が多くなって活物質容量が低下する傾向となる。さらにまた、置換量 x の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようにしているが、この x の変動幅が $\pm 5\%$ よりも大きくなると十分な置換効果が確保されない傾向となる。

30

【0031】

さらにまた、金属元素Aの置換量 x が a/b 比($x = a/b$)で表わされ、 a および b が各々1ないし30の自然数から選ばれた数であり、 $a < b$ の関係を満たすようにすることができる。このときは、 a および b が1よりも小さいと十分なサイクル耐久性が確保されない傾向となることがあり、30よりも大きいと十分なサイクル耐久性が確保されない傾向となることがある。また、 $a < b$ の関係を満たさないと結晶構造が安定化せずサイクル性能を低下させる傾向となることがある。

40

【0032】

さらにまた、Mnサイトの金属元素置換量 y が $0.03 < y < 0.5$ で表わされ、 y の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようにしているが、この置換量 y が小さいと金属元素Mの置換量が少なくなって耐久性が十分に確保されない傾向となり、この置換量 y が大きいと金属元素Mの置換量が多くなって十分な活物質容量が得られなくなる傾向となる。また、 y の組成変動幅が $\pm 5\%$ よりも大きくなると十分な置換効果が確保されない傾向となる。

【0033】

さらにまた、Mnサイトの金属元素置換量 y が c/d 比($y = c/d$)で表わされ、 c および d が各々1ないし30の自然数から選ばれた整数であり、 $c < d$ の関係を満たすようにしているが、 c および d が1よりも小さいと十分なサイクル耐久性が確保されない傾向

50

となり、30よりも大きいときも十分なサイクル耐久性が確保されない傾向がある。また、 $c < d$ の関係を満たさないと結晶構造が安定化されずサイクル性能が劣化する傾向となる。

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明によるリチウムマンガン複合酸化物を製造するに際しては、マンガン化合物とリチウム化合物と置換金属元素（遷移金属元素や典型金属元素（その他の金属元素）など）の化合物等を所定のモル比で均一に混合し、これを低酸素濃度雰囲気下で焼成する工程を採用することができる。

【0035】

このうち、マンガン化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、三酸化二マンガン、 γ - $MnOOH$ 、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を用いることができる。そして、このマンガン化合物粉末の平均粒径は $0.1 \sim 100 \mu m$ が好適であり、さらに好ましくは $20 \mu m$ 以下が良好である。これはマンガン化合物の平均粒径が大きい場合、マンガン化合物とリチウム化合物の反応が著しく遅くなり、不均一な生成物を形成しにくくなるためである。

【0036】

他方、リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、酢酸リチウム等を用いることができる。そして、好ましくは炭酸リチウムおよび水酸化リチウムであり、また、その平均粒径は $30 \mu m$ 以下であることが望ましい。

【0037】

そして、一価金属化合物としては、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、水酸化物、酸化物等を用いることができる。

【0038】

また、混合方法としては、マンガン化合物、リチウム化合物および一価金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、マンガン化合物と一価金属Aの化合物から合成したマンガン-一価金属複合酸化物とリチウム化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、 $Li_{1-x}MnO_{2-d}$ と一価金属化合物および添加金属元素化合物Mを乾式混合あるいは湿式混合する方法、マンガン化合物と添加金属化合物から得られた複合体（共沈物等）とリチウム化合物および一価金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法などがあげら

【0039】

焼成は低酸素濃度雰囲気で行う必要があり、好ましくは、窒素あるいはアルゴン、二酸化炭素等の酸素を含まないガス雰囲気で行うことが望ましい。また、その際の酸素濃度は $1000 ppm$ 以下とするのが良く、好ましくは $100 ppm$ 以下とするのが良い。

【0040】

焼成温度は 1100 以下とするのが良く、好ましくは 950 以下とするのが良い。そして、 1100 を超える温度では生成物が分解しやすくなる。また、焼成時間は $1 \sim 48$ 時間とするのが良く、好ましくは $5 \sim 24$ 時間とするのが良い。さらに、焼成方法は一段焼成あるいは必要に応じて焼成温度を変えた多段焼成を行っても良い。

【0041】

さらにまた、リチウム化合物とマンガン化合物の混合物に、含炭素化合物、好ましくはカーボンブラックやアセチレンブラック等の炭素粉末、クエン酸等の有機物を添加することにより、焼成雰囲気の酸素濃度を効率的に下げることができる。そして、その際の添加量は $0.05 \sim 10\%$ であり、好ましくは $0.1 \sim 2\%$ である。ここで、添加量が少ない場合はその効果が低く、添加量が多い場合は副生成物が生成しやすく、また、添加した含炭素化合物の残存により目的物の純度が低下するため好ましくない。

【0042】

本発明による非水電解質二次電池において、上記のリチウムマンガン複合酸化物よりなる正極（物質）と組み合わせて用いられる負極（物質）としては、通常の水電解質二次電

10

20

30

40

50

池に用いられる材料がいずれも使用可能であり、例えば、金属リチウム，リチウム合金， SnSiO_3 等の金属酸化物， LiCoN_2 などの金属窒化物，炭素材料などを用いることができる。そして、炭素材料としては、コークス，天然黒鉛，人造黒鉛，難黒鉛化炭素などを用いることができる。

【0043】

さらに、電解液としては、リチウム塩を電解質とし、非水溶媒に溶解したものを使用することができる。さらにまた、電解質としては、 LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ など従来公知のものを用いることができる。

【0044】

有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類，ラクトン類，エーテル類などが挙げられ、例えば、エチレンカーボネート，プロピレンカーボネート，ジエチルカーボネート，ジメチルカーボネート，メチルエチルカーボネート，1、2-ジメトキシエタン，1、2-ジエトキシエタン，テトラヒドロフラン，1、3-ジオキソラン、 γ -ブチロラクトンなどの溶媒を単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。そして、これらの溶媒に溶解される電解質の濃度は0.5～2.0モル/リットルとして用いることができる。

【0045】

上記の他に、上記電解質を高分子マトリックスに均一分散させた固体または粘稠体、あるいはこれらに非水溶媒を含浸させたものも用いることができる。そして、高分子マトリックスとしては、例えば、ポリエチレンオキシド，ポリプロピレンオキシド，ポリアクリロニトリル，ポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。

【0046】

また、正極と負極の短絡防止のためのセパレーターを設けることができ、セパレーターの例としては、ポリエチレン，ポリプロピレン，セルロースなどの材料の多孔性シートや不織布等が用いられる。

【0057】

【発明の効果】

本発明による非水電解質二次電池用正極活物質では、請求項1に記載しているように、化学式 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表わされ、化学式中のLiサイトの一部をアルカリ元素およびAgのうちから選ばれた少なくとも1種以上の金属元素Aで置換し、金属元素Aの置換量xが0.03<x<0.2の有理数であり、Mnサイトの一部をCr，Ga，Inのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素Mで規則的な割合で置換し、Mnサイトの金属元素置換量yがc/d比(y=c/d)で表わされ、cおよびdが各々1ないし30の自然数から選ばれた整数であり、c<dの関係を満たし、yの組成変動幅が±5%以内であり、金属元素置換量yが0.03<y<0.5である、Li含有マンガン層状複合酸化物よりなるものとすることによって、これまでのスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れ、とくに、Mnサイトの金属元素MがCr，Ga，Inのうちから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素Mで規則的な割合で置換されたものとしたから、十分なサイクル安定性を確保することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0058】

また、本発明による非水電解質リチウム二次電池では、請求項2に記載しているように、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を正極に用い、Li金属，複合酸化物，窒化物，炭素のうちから選ばれた材料を負極に用いたものとしたから、これまでのスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高容量であり、層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりも高温でのサイクル耐久性に優れ、EV，HEV用電池としてコンパクトで長寿命性能を発揮する高性能なリチウム二次電池を提供することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【実施例】

以下、本発明の実施例について比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。そして、これらの実施例および比較例においては下記のようにして作成した正極と負極と非水電解液とを用いて密閉型非水溶媒電池セルを作成した。

【 0 0 6 0 】

(正極の作成)

水酸化リチウム・水和物粉末および三酸化二マンガンの粉末、一価金属化合物およびMnサイトの置換元素化合物を所定のモル比で秤量し、これらを乳鉢上にて混合させた後、この混合物をそれぞれアルゴン雰囲気下において900℃で24時間加熱処理を行ない、冷却後、乳鉢を用いて焼成物の粉砕を行い、リチウムとマンガンの一価金属とMnサイトの置換元素が下記の表1に示すようなモル比となった各正極材料を得た。

10

【 0 0 6 1 】

(電池の作成)

得られた正極活物質をそれぞれ、導電材としてのアセチレンブラックおよび結着剤としてのPTFE粉末とを重量比で80:16:4の割合で混合した。この混合物を2t/cm²の加圧力で直径12mmの円板状に成形し、得られた成形物を150℃で16時間加熱処理して正極体とした。次に、直径12mmの円板状リチウム金属とステンレス鋼製の網状負極集電板とを圧着して負極体とした。

20

【 0 0 6 2 】

電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で1:1とした混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。そして、セパレーターとしてはポリプロピレンフィルムを用いた。

【 0 0 6 3 】

正極の集電体としてはSUS薄板を用い、正極体および負極体はそれぞれリードを取り出したうえで間にセパレーターを介し対向させて素子となし、この素子をばねで押さえながら2枚のPTFE板で挟んだ。さらに、素子の側面もPTFE板で覆って密閉させ、密閉型非水溶媒電池セルとした。また、セルの作成はアルゴン雰囲気下で行った。

【 0 0 6 4 】

(評価)

上記の密閉型非水溶媒電池セルを用い、60℃の雰囲気温度において、電圧4.3Vから2.0Vまで0.5mA/cm²の定電流で充放電を繰り返し行い、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表1に併わせて示した。

30

【 0 0 6 5 】

各実施例を今回活物質の設計指針にあるブロック構造[Li_{1-x}A_xO][Mn_{1-y}M_yO]で記述したものを下記に示す。

【 0 0 6 6 】

(参考例1)

表1の参考例1の欄に記載のLi_{0.8}Na_{0.2}MnO₂は、

[Li_{4/5}Na_{1/5}O][MnO]

と記載でき、一般的ブロック構造式[Li_{1-x}A_xO][Mn_{1-y}M_yO]においてx=1/5、y=0でA=Naのときの参考例である。

40

【 0 0 6 7 】

(参考例2)

表1の参考例2の欄に記載のLi_{0.8}K_{0.2}MnO₂は、

[Li_{4/5}K_{1/5}O][MnO]

と記載でき、一般的ブロック構造式[Li_{1-x}A_xO][Mn_{1-y}M_yO]においてx=1/5、y=0でA=Kのときの参考例である。

50

【 0 0 6 8 】

(参考例 3)

表 1 の参考例 3 の欄に記載の $\text{Li}_{0.8} \text{Ag}_{0.2} \text{MnO}_2$ は、 $[\text{Li}_{4/5} \text{Ag}_{1/5} \text{O}][\text{MnO}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/5$ 、 $y = 0$ で $\text{A} = \text{Ag}$ のときの参考例である。

【 0 0 6 9 】

(参考例 4)

表 1 の参考例 4 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{MnO}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Na}_{1/10} \text{O}][\text{MnO}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 0$ で $\text{A} = \text{Na}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 0 】

(参考例 5)

表 1 の参考例 5 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{MnO}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{K}_{1/10} \text{O}][\text{MnO}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 0$ で $\text{A} = \text{K}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 1 】

(参考例 6)

表 1 の参考例 6 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Ag}_{0.1} \text{MnO}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Ag}_{1/10} \text{O}][\text{MnO}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 0$ で $\text{A} = \text{Ag}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 2 】

(参考例 7)

表 1 の参考例 7 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Na}_{1/10} \text{O}][\text{Mn}_{1/2} \text{Co}_{1/2} \text{O}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 1/2$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{Co}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 3 】

(参考例 8)

表 1 の参考例 8 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.75} \text{Fe}_{0.25} \text{O}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Na}_{1/10} \text{O}][\text{Mn}_{3/4} \text{Fe}_{1/4} \text{O}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 1/4$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{Fe}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 4 】

(参考例 9)

表 1 の参考例 9 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.75} \text{Ni}_{0.25} \text{O}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Na}_{1/10} \text{O}][\text{Mn}_{3/4} \text{Ni}_{1/4} \text{O}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 1/4$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{Ni}$ のときの参考例である。

【 0 0 7 5 】

(実施例 1)

表 1 の実施例 1 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9} \text{Ag}_{0.1} \text{Mn}_{0.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_2$ は、 $[\text{Li}_{9/10} \text{Ag}_{1/10} \text{O}][\text{Mn}_{1/2} \text{Cr}_{1/2} \text{O}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{O}][\text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}]$ において $x = 1/10$ 、 $y = 1/2$ で $\text{A} = \text{Ag}$ 、 $\text{M} = \text{Cr}$ のときの実施例である。

【 0 0 7 6 】

(参考例 10)

10

20

30

40

50

表 1 の参考例 10 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ は、
 $[\text{Li}_{9/10}\text{Na}_{1/10}\text{O}][\text{Mn}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}]$
 と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ において
 $x = 1/10$ 、 $y = 1/4$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{Al}$ のときの参考例である。

【0077】

(実施例 2)

表 1 の実施例 2 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{O}_2$ は、
 $[\text{Li}_{9/10}\text{Na}_{1/10}\text{O}][\text{Mn}_{5/6}\text{Ga}_{1/6}\text{O}]$
 と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ において
 $x = 1/10$ 、 $y = 1/6$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{Ga}$ のときの実施例である。

10

【0078】

(実施例 3)

表 1 の実施例 3 の欄に記載の $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.875}\text{In}_{0.125}\text{O}_2$ は、
 $[\text{Li}_{9/10}\text{Na}_{1/10}\text{O}][\text{Mn}_{7/8}\text{In}_{1/8}\text{O}]$
 と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ において
 $x = 1/10$ 、 $y = 1/8$ で $\text{A} = \text{Na}$ 、 $\text{M} = \text{In}$ のときの実施例である。

【0079】

(比較例 1)

表 1 の比較例 1 の欄に記載の $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_2$ は、

20

$[\text{LiO}][\text{MnO}]$

と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$
 において $x = 0$ 、 $y = 0$ のときの比較例である。

【0080】

【表 1】

区 分	用いた 一価金属A塩	正極材料の組成	サイクル数
参考例1	硝酸ナトリウム	$\text{Li}_{0.8} \text{Na}_{0.2} \text{MnO}_2$	131
参考例2	硝酸カリウム	$\text{Li}_{0.8} \text{K}_{0.2} \text{MnO}_2$	106
参考例3	硝酸銀	$\text{Li}_{0.8} \text{Ag}_{0.2} \text{MnO}_2$	111
参考例4	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{MnO}_2$	112
参考例5	水酸化カリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{MnO}_2$	99
参考例6	酸化銀	$\text{Li}_{0.9} \text{Ag}_{0.1} \text{MnO}_2$	103
参考例7	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_2$	127
参考例8	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.75} \text{Fe}_{0.25} \text{O}_2$	123
参考例9	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.75} \text{Ni}_{0.25} \text{O}_2$	117
参考例10	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.75} \text{Al}_{0.25} \text{O}_2$	115
実施例1	酸化銀	$\text{Li}_{0.9} \text{Ag}_{0.1} \text{Mn}_{0.5} \text{Cr}_{0.5} \text{O}_2$	121
実施例2	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.83} \text{Ga}_{0.17} \text{O}_2$	112
実施例3	水酸化ナトリウム	$\text{Li}_{0.9} \text{Na}_{0.1} \text{Mn}_{0.875} \text{In}_{0.125} \text{O}_2$	116
比較例1	—	LiMnO_2	10

【0081】

この結果、表1に示すように、正極材料の組成が化学式 $\text{Li}_{1-x} \text{A}_x \text{Mn}_{1-y} \text{M}_y \text{O}_2$ で表わされ、化学式中の金属元素Aがアルカリ元素およびAgのうちから選ばれた1種以上からなり、金属元素Aの置換量xが $0.03 \leq x \leq 0.2$ であり、Mnの一部がCr, Ga, Inから選ばれた少なくとも1種以上からなる金属元素Mで置換された条件を満たしているLi含有マンガン層状複合酸化物を正極材料として使用した実施例1～3の各リチウム二次電池は、上記条件を満たしていないLi含有マンガン複合酸化物を正極材料として使用した比較例1のリチウム二次電池に比べて、サイクル特性が著しく向上した高性能な非水二次電池とすることができ、EV, HEV用電池としてコンパクトでありながら長寿命性能が得られることが認められた。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 大 澤 康 彦
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内
- (72)発明者 丹 上 雄 児
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内
- (72)発明者 三 原 卓 也
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社 内
- (72)発明者 木 村 貴 志
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社 内
- (72)発明者 砂 原 一 夫
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社 内
- (72)発明者 数 原 学
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社 内

審査官 木村 孔一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 6 4 6 3 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 9 4 9 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 4 1 6 9 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
H01M 4/58