

(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2011-129269

(P2011-129269A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/52 1 0 2	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M 4/50 1 0 2	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-284049 (P2009-284049)	(71) 出願人	000003609
(22) 出願日	平成21年12月15日 (2009.12.15)		株式会社豊田中央研究所
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
		(74) 代理人	110000017
			特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	牧村 嘉也
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	井上 尊夫
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	竹内 要二
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

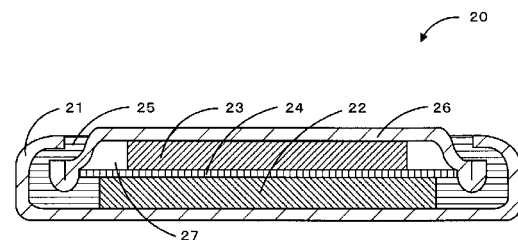
(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極活物質、非水系二次電池及び使用方法

(57) 【要約】

【課題】新規な非水系二次電池用負極活物質、非水系二次電池及び使用方法を提供する。

【解決手段】コイン型電池20は、カップ形状の電池ケース21と、この電池ケース21の内部に設けられた正極22と、正極22に対してセパレータ24を介して対向する位置に設けられた負極23と、支持塩を含む非水電解液27と、絶縁材により形成されたガスケット25と、電池ケース21の開口部に配設されガスケット25を介して電池ケース21を密封する封口板26と、を備えている。ここでは、負極23は、基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) で表される酸化物を負極活物質として有するものである。この酸化物は、Niの価数が2価及び3価であり、Mnの価数が4価であることが好ましい。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) で表される非水系二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

Ni の価数が 2 価及び 3 価であり、Mn の価数が 4 価である、請求項 1 に記載の非水系二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記基本組成における Ni 及び Mn の総量の 1.0 mol % 以上 10 mol % 以下を Mg, Al, Co のいずれか 1 以上で置換されている、請求項 1 又は 2 に記載の非水系二次電池用負極活物質。

10

【請求項 4】

空間群 R3m で仮定した場合の X 線回折ピークの (003) 面と (104) 面とのピーク面積強度比が $I(003)/I(104) \geq 1.1$ を満たす、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の負極活物質を有する負極と、
正極活物質を有する正極と、
正極と負極との間に介在し、イオンを伝導するイオン伝導媒体と、
を備えた非水系二次電池。

20

【請求項 6】

基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) で表される酸化物を、非水系二次電池用負極活物質として使用する使用方法。

【請求項 7】

前記酸化物は、Ni の価数が 2 価及び 3 価であり、Mn の価数が 4 価である、請求項 6 に記載の使用方法。

【請求項 8】

前記酸化物は、前記基本組成における Ni 及び Mn の総量の 1.0 mol % 以上 10 mol % 以下を Mg, Al, Co のいずれか 1 以上で置換されている、請求項 6 又は 7 に記載の使用方法。

30

【請求項 9】

前記酸化物は、空間群 R3m で仮定した場合の X 線回折ピークの (003) 面と (104) 面とのピーク面積強度比が $I(003)/I(104) \geq 1.1$ を満たす、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系二次電池用負極活物質、非水系二次電池及び使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

従来、非水系二次電池用負極活物質としては、金属リチウムや炭素材料、酸化物系のものなどが知られている。ここで、酸化物系のものとしては、リチウム - バナジウム複合酸化物からなる負極材料などが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この負極材料は、 $2 < \text{Li}/\text{V}$ モル比 > 1.05 の組成を有し、六方晶系で指数付けした格子定数 a , c の比が $c/a \geq 5.17$ の結晶を含むものであり、放電容量や充放電効率がよいとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2003 - 68305 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、非水系二次電池は、パソコンや携帯電話から電気自動車やハイブリッド自動車などまでの幅広い用途があり、用途によって求められる特性が異なることがある。そこで、非水系二次電池用負極活物質や非水系二次電池の選択肢となりうる、新規な非水系二次電池用負極活物質及び非水系二次電池が望まれていた。

【0005】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、新規な非水系二次電池用負極活物質、非水系二次電池及び使用方法を提供することを主目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を非水系二次電池用負極活物質として用いて二次電池を作製したところ、電池として作動し、充放電可能であることを見だし、本発明を完成するに至った

【0007】

即ち、本発明の非水系二次電池用負極活物質は、基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) で表されるものである。

【発明の効果】

【0008】

この非水系二次電池用負極活物質を用いた二次電池は、充放電可能であり、電池として作動することができる。このため、各種機器の電源用途に用いることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】コイン型電池20の構成の概略を表す断面図である。

【図2】実験例1の非水系二次電池用負極活物質のX線回折測定結果である。

【図3】実験例1の非水系二次電池用負極活物質の1サイクル目の充放電曲線である。

【図4】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値と初期酸化（放電）容量との関係を示すグラフである。

【図5】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値と不可逆容量割合との関係を示すグラフである。

30

【図6】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値と酸化（放電）容量維持率との関係を示すグラフである。

【図7】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値とNiのK吸収端のX線スペクトルのエネルギーとの関係を示すグラフである。

【図8】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値とMnのK吸収端のX線スペクトルのエネルギーとの関係を示すグラフである。

【図9】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値とピーク面積強度比 $I(003)/I(104)$ との関係を示すグラフである。

【図10】 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x 値と遷移金属層間の距離 D との関係を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の非水系二次電池用負極活物質は、基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) で表される酸化物である。ここで、 x は0より大きく0.5未満の範囲である。この範囲であれば、充放電可能であり、電池として作動することができる。また、充放電容量を高め、不可逆容量を小さくし、繰り返し充放電におけるサイクル特性を高めることができる。このうち、 x が0より大きく0.15以下の範囲であれば、初期放電容量をより高めることができる。また、 x が0.25以上0.40以下の範囲であれば、不可逆容量をより小さくし、繰り返し充放電時のサイクル特性をより高めることができる。なお、このような基本組成で表されるものであれば、NiやMnの一部が遷移金属元素などの他の

50

元素で置換（ドーブ）されていてよいし、化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損または過剰となる非化学量論組成のものであってもよい。NiやMnの一部と置換する他の元素は、Mg, Al, Coのいずれか1以上であることが好ましい。また、置換する他の元素は、遷移金属のうちいずれかとしてもよい。また、NiやMnの一部が置換されている場合には、置換量は、基本組成におけるNi及びMnの総量の0.8mol%より大きく12mol%未満であることが好ましく、1.0mol%以上10mol%以下であることがより好ましい。なお、結晶格子内でMgは Mg^{2+} として Ni^{2+} と置換され、AlとCoは Al^{3+} 、 Co^{3+} として Ni^{3+} と置換されると考えられる。

【0011】

本発明の非水系二次電池用負極活物質は、酸化物に含まれるNiの価数が2価及び3価であり、Mnの価数が4価であることが好ましい。こうすれば、充放電容量を高め、不可逆容量を小さくし、繰り返し充放電におけるサイクル特性を高めることができる。ここで、価数は、X線吸収微細構造を測定し、K吸収端の吸収極大値の吸収量を1としたときに吸収量0.5に相当するX線スペクトルのエネルギーから導き出した形式酸化数をいうものとする。また、価数は、リチウム基準で2.5V以上3.3V以下の範囲の電極電位のものを測定した値をいい、製造後最初の充電前のものを測定した値であることが好ましい。形式酸化数は、具体的には以下のように導出することができる。以下には、X線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS）の測定について説明する。この測定および原理は、例えば「X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析」（宇田川康夫編1993年）に記載されている。具体的には、物質に単色X線を照射して透過させたとき、物質に照射されたX線の強度（入射強度： I_0 ）と、物質を透過してきたX線の強度（透過強度： I_t ）とからその物質のX線吸光度が得られ、X線吸光度をモニターしながら入射X線のエネルギー（eV）を変化させてX線吸収スペクトルを測定する。このとき、X線吸光度が急激に増加するポイントがあり、このポイントにおけるX線のエネルギー値を吸収端という。吸収端は物質を構成する元素に固有のものであり、この吸収端付近から1000eV程度高いエネルギー側に現れる微細な振動構造をX線吸収微細構造という。特に、X線吸収端近傍の構造測定（X-ray Absorption Near-Edge Structures, XANES）を行い、遷移金属元素のK吸収端近傍に現れる吸収極大値の吸収量を1としたときに吸収量0.5に相当するX線スペクトルのエネルギーから酸化物中の遷移金属イオンの酸化数を調べる。X線吸収端近傍の微細構造は遷移金属イオンの配位状況と密接に関わっており、厳密な酸化数の算出には基準試料として立方密充填酸素配列を持つ層構造の酸化物を用いる必要がある。なお、ここでは Mn^{4+} の基準試料として Li_2MnO_3 、 Mn^{3+} の基準試料として層構造 $LiMnO_2$ 、 Ni^{3+} の基準試料として $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 Ni^{2+} および Mn^{4+} の基準試料として $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用いたものとする。なお、C. S. JohnsonおよびM. M. ThackerayらがChemistry of Materials, 15, 2313-2322, 2003のなかで、立方密充填酸素配列をもつ $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ へのリチウム挿入により六方密充填酸素配列の $Li_2Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ が得られることを示している。そして、合成した活物質の結晶格子内に Ni^{3+} と Mn^{3+} が存在せずに Ni^{2+} と Mn^{4+} のみが含まれることにより構造安定性、充放電安定性が優れるとしている。これに対して、本発明の非水系二次電池用負極活物質は、組成式 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 0.5$) で表されるものとする。機能が発現させるものである点で異なるといえる。また、本発明のうち層状酸化物内のNi, Mnを Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} の組み合わせとしたものについては、このような価数とすることによって機能をより高めるものである点で上記文献と思想が異なるといえる。

【0012】

本発明の非水系二次電池用負極活物質は、空間群 $R\bar{3}m$ で仮定した場合のX線回折ピークの(003)面と(104)面とのピーク面積強度比 $I(003)/I(104)$ が、1.4より小さいことが好ましく、1.2以下であることがより好ましく、1.1以下であることが更に好ましい。また、0.8より大きいことが好ましく、0.9以上であるこ

10

20

30

40

50

とがより好ましい。このように、ピーク面積強度比が 0.8 より大きく 1.4 より小さければ、初期酸化容量を高め、初期不可逆容量割合を小さくし、繰り返し充放電のサイクル特性を高めることができる。

【0013】

また、この非水系二次電池用負極活物質は、六方晶系の層構造を有すると考えられるが、層間距離 D () が 4.727 より大きいことが好ましく、4.733 以上であることがより好ましく、4.747 以上であることがさらに好ましい。また、4.767 未満であることが好ましく、4.760 以下であることがさらに好ましい。なお、この層間距離は、各回折ピークの回折角度とミラー指数から最小二乗法を用いて最適化し、遷移金属層間の距離 D を算出した値とする。

10

【0014】

本発明の非水系二次電池用負極活物質の製造方法は、例えば、(1)原料を調整する調整工程と、(2)メカニカルアロイ法によって原料を混合する混合工程と、(3)得られた混合原料を焼成する焼成工程とを含むものとしてもよい。調整工程では、 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 0.5$) の組成の酸化物を得られるように原料を調整する。原料は特に限定されないが、例えば、 Li 源として水酸化リチウム、 Ni 源として NiO など Ni を含む酸化物、 Mn 源として MnO など Mn を含む酸化物を用いることができる。また、 Ni や Mn の一部と置換する他の元素として、例えば Mg , Al , Co のいずれか 1 以上の酸化物などを加えてもよい。また、置換する他の元素としては、遷移金属としてもよい。この置換量は、基本組成における Ni 及び Mn の総量の 0.8 mol % より大きく 12 mol % 未満となるように調製することが好ましく、1.0 mol % 以上 10 mol % 以下となるように調製することがより好ましい。混合工程では、まず、メカニカルアロイ法によって原料を機械的に混合する。このメカニカルアロイ法では、原料の混合度を調整可能であるため、 Ni や Mn の価数を制御可能である。メカニカルアロイ法は、例えば遊星型ボールミルなどのボールミルを用いることができる。こうすれば、混合の度合いを回転数、時間およびボール径などの種々のパラメータを用いて変化させることが可能である。例えば、ジルコニア容器とジルコニアボールを有する遊星型ボールミル装置を用い、ボールと上述した原料とを 40 : 1 の重量比とし、エタノールなど溶媒を上述した原料に加えて、公転回転数 200 rpm、公自転比を 1.25 とし、24 時間処理してもよい。このような条件で処理を行うことで、原料が十分に混合され、その後の焼成によって得られる酸化物中の Ni の価数を 2 価及び 3 価とし、 Mn の価数を 4 価とすることができる。次に、ボールミル処理で得られたスラリー状の混合原料を濃縮・乾固させる。濃縮・乾固の方法は、特に限定されないが、ロータリーエバポレータを用いることが好ましい。ロータリーエバポレータを用いる方法では、濾過などの場合と比較して、成分の溶出等を抑制可能だからである。焼成工程では、得られた混合原料を焼成する。焼成に際しては、得られた混合原料をペレット状に加圧成形して用いてもよい。焼成雰囲気は、空気雰囲気や酸素雰囲気などの酸化雰囲気であることが好ましい。焼成温度は、組成により最適温度が異なるが、800 以上 1200 以下であることが好ましい。また、焼成初期から目的とする焼成温度であることが好ましく、焼成開始から一気に焼成温度まで昇温することが好ましい。焼成時間は約 12 時間程度とすることができる。なお、非水系二次電池用負極活物質の製造方法は、上記工程に限定されず、例えば、新たな工程を加えるものとしてもよいし、上記工程のいずれかを省略するものとしてもよい。例えば、調整工程を省略して市販の混合粉末などを用いてもよい。

20

30

40

【0015】

本発明の非水系二次電池は、上述した本発明の非水系二次電池用負極活物質を有する負極と、正極活物質を有する正極と、正極と負極との間に介在し、イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えたものである。

【0016】

本発明の非水系二次電池において、負極は、例えば負極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し

50

、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。導電材は、負極の電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。これらの中で、導電材としては、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。結着材は、活物質粒子及び導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンマー（EPDM）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルローズ系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。負極活物質、導電材、結着材を分散させる溶剤としては、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの有機溶剤を用いることができる。また、水に分散剤、増粘剤を加え、SBRなどのラテックスで活物質をスラリー化してもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルローズ、メチルセルローズなどの多糖類を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。塗布方法としては、例えば、アプリケーションロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータなどが挙げられ、これらのいずれかをを用いて任意の厚さ・形状とすることができる。集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものをを用いることができる。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状については、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の非水系二次電池において、正極は、例えば正極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。正極活物質としては、本発明の非水系二次電池用負極活物質を負極に用いた場合に、作動可能なものであればよく、例えば、 LiCoO_2 や LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などの層状岩塩構造のものや、 LiMn_2O_4 などのスピネル型構造のもの、 LiFePO_4 などのポリアニオン系のもなどを用いることができる。特に、層状岩塩構造のものが好ましい。また、リチウム基準で3.0V以上で作動（酸化・還元）可能であることが好ましく、3.5V以上で作動可能であることがより好ましく、4.0V以上で作動可能であることがさらに好ましい。また、正極に用いられる導電材、結着材、集電体、溶剤などは、それぞれ負極で例示したものを適宜用いることができる。

【0018】

本発明の非水系二次電池において、非水系のイオン伝導媒体は、支持塩を有機溶媒に溶かした非水電解液やイオン性液体、ゲル電解質、固体電解質などを用いることができる。このうち、非水電解液であることが好ましい。支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ などの公知の支持塩を用いることができる。支持塩の濃度としては、0.1~2.0Mであることが好ましく、0.8~1.2Mであることがより好ましい。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチ

ルカーボネート（DMC）など従来の二次電池やキャパシタに使われる有機溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、イオン性液体としては、特に限定されるものではないが、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムビス（トリフルオロスルホニル）イミドや１－エチル－３－ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどを用いることができる。ゲル電解質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルなどの高分子類またはアミノ酸誘導体やソルビトール誘導体などの糖類に、支持塩を含む電解液を含ませてなるゲル電解質が挙げられる。固体電解質としては、無機固体電解質や有機固体電解質などが挙げられる。無機固体電解質としては、例えば、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4 - LiI - LiOH$ 、 $xLi_3PO_4 - (1-x)Li_4SiO_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2$ 、硫化リン化合物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリエチレンスルフィド、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

10

【００１９】

本発明のリチウム二次電池は、負極と正極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、二次電池の使用範囲に耐え得る組成であれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複合して用いてもよい。

20

【００２０】

本発明のリチウム二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。このリチウム二次電池の一例を図１に示す。図１は、コイン型電池２０の構成の概略を表す断面図である。このコイン型電池２０は、カップ形状の電池ケース２１と、この電池ケース２１の内部に設けられた正極２２と、正極２２に対してセパレータ２４を介して対向する位置に設けられた負極２３と、支持塩を含む非水電解液２７と、絶縁材により形成されたガスケット２５と、電池ケース２１の開口部に配設されガスケット２５を介して電池ケース２１を密封する封口板２６と、を備えている。ここでは、負極２３は、基本組成 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ （ $0 < x < 0.5$ ）で表される酸化物を負極活物質として有するものである。

30

【００２１】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【００２２】

例えば、上述した実施形態では、非水系二次電池用負極活物質として説明したが、この非水系二次電池用負極活物質の使用方法としてもよい。即ち、本発明の使用方法は、基本組成 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ （ $0 < x < 0.5$ ）で表される酸化物を、非水系二次電池用負極活物質として使用する使用方法である。この使用方法では、充放電可能であり、電池として作動することができる。このとき、酸化物は立方密充填酸素配列の $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ を六方密充填酸素配列の $Li_2Ni_{1-x}Mn_xO_2$ へと酸素配列様式を変化させながらリチウムイオンが挿入されるものと考えられ、作動電位はリチウム基準で１～２Ｖ程度であると考えられる。本発明の使用方法は、充電終止時の負極の電位がリチウム金属に対して０．８Ｖ以上１．２Ｖ以下、放電終止時の負極の電位がリチウム金属に対して２．７Ｖ以上３．４Ｖ以下となるような範囲で使用する事が好ましい。なお、この使用方法において、酸化物は、上述したいずれかの態様を採用していてもよい。

40

【実施例】

50

【 0 0 2 3 】

以下には、本発明の非水系二次電池用負極活物質を具体的に作製した例を実験例として説明する。

(実験例 1)

[非水系二次電池用負極活物質の合成]

組成式 $\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表される負極活物質を以下のように合成した。まず、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ となるように原料である NiO 、 MnO 、 LiOH を秤量して調製し、遊星型ボールミル (p - 6、フリッチュジャパン株式会社) のポットに投入した。次に、ボールミルのジルコニア容器中にジルコニアボールと前駆体を重量比 4 0 対 1 となるように調整して入れ、ジルコニア容器の 2 / 3 程度までエタノールを加えて公転回転数 2 0 0 r p m、公自転比を 1 . 2 5 とし、2 4 時間処理することによりスラリー状の前駆体を作製した。なお、この装置は公転するテーブル上に 2 個のポットを乗せ、歯車を利用して同時に公転と自転とをさせることで、ポット内のボールに高い遠心力を作用させることができるものである。この遊星型ボールミルによるメカニカルアロイ法では、ナノオーダーで構成元素の混合を制御し得る。このようにして得られたスラリー状の前駆体をロータリーエバポレータ (R - 2 1 5 V、日本ビュッヒ) で濃縮・乾固させ、1 0 0 のオープン内で一晩乾燥させて前駆体粉末を得た。そして、得られた前駆体粉末を直径 2 c m、厚さ 5 m m 程度のペレットに加圧成型し、酸化雰囲気下で焼成して実験例 1 の負極活物質を得た。焼成は、組成により最適焼成温度が異なるものの、電気炉中で 8 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度まで一気に昇温し、その温度で混合物を 1 2 時間焼成することにより実験例 1 の非水系二次電池用負極活物質を得た。

10

20

【 0 0 2 4 】

[X 線回折測定]

得られた非水系二次電池用負極活物質について、粉末 X 線回折測定を行った。測定は放射線として $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長 1 . 5 4 0 5 1) を使用した X 線回折装置 (R I N T 2 2 0 0 , リガク) を用いて行った。X 線の単色化にはグラファイトの単結晶モノクロメーターを用い、印加電圧を 4 0 k V、電流 3 0 m A に設定して測定を行った。また、測定は 3 ° / m i n の走査速度で行い 1 0 ° から 1 0 0 ° (2 θ) の角度範囲で記録した。 $\text{CuK}\alpha$ 線で測定したときの 2 θ = 1 8 ~ 2 0 ° 付近に出現する回折ピークが、空間群 R 3 m の六方晶系で帰属したときの (0 0 3) 回折ピーク、2 θ = 4 4 ~ 4 5 ° 付近に出現する回折ピークが (1 0 4) 回折ピークである。(0 0 3) 回折ピークの面積強度 I (0 0 3) 及び (1 0 4) 回折ピークの面積強度 I (1 0 4) を算出し、面積強度比 I (0 0 3) / I (1 0 4) を算出した。さらに、各回折ピークの回折角度とミラー指数から最小二乗法を用いて最適化し、遷移金属層間の距離 D () を算出した。

30

40

【 0 0 2 5 】

[二極式評価セルの作製]

作用極は、以下のように作製した。まず上述のように作製した非水系二次電池用負極活物質を 8 5 w t %、導電材としてカーボンブラックを 5 w t %、結着材としてポリフッ化ビニリデンを 1 0 w t % 混合し、分散材として N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を 1 0 μ m 厚の銅箔集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを得た。この塗布シートを加圧プレス処理し、2 . 0 5 c m² の面積に打ち抜いて円盤状の電極を準備した。イオン伝導媒体としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で 3 0 : 7 0 の割合で混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウムを 1 m o l / l となるように添加した非水電解液を用いた。上記負極を作用極とし、リチウム金属箔 (厚み 3 0 0 μ m) を対極として、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ (東燃タピルス) を挟んで二極式評価セルを作製した。

【 0 0 2 6 】

[充放電試験]

作製した二極式評価セルを用い、2 0 の温度環境下、0 . 1 C (0 . 3 m A) で 0 .

50

9 Vまで還元（充電）したのち、0.1 Cで3.0 Vまで酸化（放電）させた。この充放電操作の1回目の還元容量 $Q(1st)_{red}$ 、酸化容量 $Q(1st)_{oxi}$ を測定し、 $R_{irrev} = [Q(1st)_{red} - Q(1st)_{oxi}] / Q(1st)_{red} \times 100$ で表される初期充放電時の不可逆容量割合（%）を算出した。また、この充放電操作を10回繰り返したときの10回目の酸化容量 $Q(10th)_{oxi}$ を測定し、 $Q(1st)_{oxi}$ に対する $Q(10th)_{oxi}$ の割合 $R_{cyc} = [Q(10th)_{oxi} / Q(1st)_{oxi} \times 100]$ で表される酸化容量維持率を求めた。

【0027】

[X線吸収微細構造の測定]

得られた非水系二次電池用負極活物質について、X線吸収微細構造を測定し、K吸収端の吸収極大値の吸収量を1としたときに吸収量0.5に相当するX線スペクトルのエネルギーから導き出した形式酸化数を求めた。ここでは、4価のMn (Mn^{4+})の基準試料として Li_2MnO_3 、3価のMn (Mn^{3+})の基準試料として層構造 $LiMnO_2$ を、3価のNi (Ni^{3+})の基準試料として $LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、2価のNi (Ni^{2+})および Mn^{4+} の基準試料として $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用いた。この、X線吸収微細構造の測定は実験例1～7について行った。なお、遷移金属イオンの酸化数測定方法としてXPSなどの分析手法が用いられる場合があるが、XPSは測定範囲が材料表面に制限されることから材料全体の酸化数を知ることができない。このため、活物質全体の酸化数を調べるのが可能なX線吸収微細構造を測定し、K吸収端の吸収極大値の吸収量を1としたときに吸収量0.5に相当するX線スペクトルのエネルギーから酸化数を算出した。

【0028】

(実験例2～5)

焼成後の組成が $LiNi_{0.75}Mn_{0.25}O_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例2の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $LiNi_{0.6}Mn_{0.4}O_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例3の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $LiNi_{0.85}Mn_{0.15}O_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例4の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例5の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0029】

(実験例6, 7)

焼成後の組成が $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例6の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $LiNiO_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例7の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0030】

図2は、実験例1の非水系二次電池用負極活物質のX線回折測定結果である。ここでは、ピーク面積強度比 $I(003) / I(104)$ は0.94であった。図3は、実験例1の非水系二次電池用負極活物質の1サイクル目の充放電曲線である。図3より、実験例1の負極活物質は、リチウム基準で0.9 V以上3.0 V以下の範囲で作動（酸化・還元）可能であり、負極として利用できることが分かった。表1には、実験例1～7の初期酸化容量、不可逆容量割合、酸化容量維持率を示す。 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 0.5$)で表される実験例1～5では、 $LiNiO_2$ で表される実験例7と比較して、初期酸化容量は同程度であるが、不可逆容量割合が小さくなり、酸化容量維持率が大きくなることが分かった。また、 $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 0.5$)で表される実験例1～5では、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ で表される実験例6と比較して、初期酸化容量が大きく、不可逆容量割合が小さく、酸化容量が大きくなることが分かった。以上より、非水系二次電池用負極活物質としては、基本組成が $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 0.5$)で表される酸化物であることが好ましいことが分かった。

【0031】

【表 1】

	組成式	Q(1st)oxi	Rirrev	Rcyc
		mAh/g	%	%
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	240	20.3	72.6
実験例2	$\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	239	19.3	68.2
実験例3	$\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$	224	29.2	59.1
実験例4	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	242	33.4	41.2
実験例5	$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	244	37.4	35.2
実験例6	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$	146	69.4	28.2
実験例7	LiNiO_2	256	40.2	20.1

※ Q(1st)oxi:充放電操作の1回目の酸化容量

※ $\text{Rirrev} = (\text{Q(1st)red} - \text{Q(1st)oxi}) / \text{Q(1st)red} \times 100$

※ $\text{Rcyc} = \text{Q(10th)oxi} / \text{Q(1st)oxi} \times 100$

【0032】

(実験例8, 9)

ボールミル処理の時間を4時間とした(NiとMnの混合が不完全になったと推察される)以外は実験例1と同様に実験例8の負極活物質を作製し、評価を行った。また、ボールミル処理を4時間とした以外は実験例2と同様に実験例9の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0033】

図4は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値と初期酸化(放電)容量との関係を示すグラフである。図5は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値と不可逆容量割合との関係を示すグラフである。図6は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値と酸化(放電)容量維持率との関係を示すグラフである。図4, 5, 6では、ボールミル処理の時間を24時間としたものを○、ボールミル処理の時間を4時間としたものを△で示した。これによれば、特に同一組成の場合には、ボールミル処理時間が24時間と長い方が、初期酸化容量が大きく、初期不可逆容量割合が小さく、酸化容量維持率が大きくなり、好ましいことが分かった。表2には、実験例1, 2, 8, 9の初期酸化容量、初期不可逆容量割合、酸化容量維持率を示す。

【0034】

【表2】

	組成式	処理時間	Q(1st)oxi	Rirrev	Rcyc
		hour	mAh/g	%	%
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	24	240	20.3	72.6
実験例2	$\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	24	239	19.3	68.2
実験例8	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	4	143	53.2	26.3
実験例9	$\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	4	155	50.8	30.4

【0035】

図7は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値とNiのK吸収端のX線スペクトルのエネルギーとの関係を示すグラフである。図8は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値とMnのK吸収端のX線スペクトルのエネルギーとの関係を示すグラフである。図7, 8では、ボールミル処理の時間を24時間としたものを○、ボールミル処理の時間を4時間としたものを△で示した。図7の Ni^{3+} ラインのエネルギーは $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 Ni^{2+} ラインは $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ から算出したものであり、図8の Mn^{4+} ラインのエネルギーは Li_2MnO_3 および $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Mn^{3+} ラインは層構造 LiMnO_2 から算出したものである。実験例6の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ は Ni^{2+} と Mn^{4+} の組み合わせからなり、実験例7の LiNiO_2 は Ni^{3+} に加え微量の Ni^{2+} を含んでいた。ま

た、ボールミル処理時間を4時間とし、ニッケルとマンガンの混合が不完全と考えられる実験例8, 9では、 Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} の組み合わせとなった。これに対して、実験例1~5では、 Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} の組み合わせとなることが分かった。 Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} の組み合わせとなる実験例1~5では、初期酸化容量が大きく、初期不可逆容量割合が小さく、酸化容量維持率が大きいことから、これらの間には対応関係があると推察された。以上より、非水系二次電池用負極活物質としては、基本組成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$)で表される酸化物であり、ボールミル処理時間を24時間として酸化物中のNiの価数が2価及び3価でありMnの価数が4価であるものとするのが好ましいことが分かった。なお、組成式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$)で表される負極活物質中のNiとMnが Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} からなる場合、 Ni^{2+} が層構造を安定化する役割を果たし、 Mn^{4+} が酸化還元反応に寄与するときの Ni^{3+} のヤーン・テラー歪みの効果により、立方密充填から六方密充填への酸素配列の変化が促進されるものと推察された。これに対し、結晶格子中でのニッケルとマンガンの混合が不十分な材料はNiとMnが Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} からなり、格子中での Mn^{3+} の存在により層構造を不安定化させるものと推察された。

【0036】

図9は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値とピーク面積強度比 $I(003)/I(104)$ との関係を示すグラフである。 $I(003)/I(104) = 1.1$ を満足する実験例1の $\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、実験例2の $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、実験例3の $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ では、不可逆容量割合が小さく、初期酸化容量が大きく、優れた充放電挙動を示した(図5, 6参照)。また、面積強度比 $I(003)/I(104)$ が $I(003)/I(104) = 1.1$ の境界線をまたぐ $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ を比較すると、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ の組成で急激に充放電挙動が向上することが分かった(図5, 6参照)。図10は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ のx値と遷移金属層間の距離Dとの関係を示すグラフである。D = 4.74を満足する実験例1の $\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、実験例2の $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、実験例3の $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ では、不可逆容量割合が小さく、酸化容量が大きく、優れた充放電挙動を示した(図5, 6参照)。また、D = 4.74の境界線をまたぐ $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ と $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ を比較すると、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ の組成で急激に充放電挙動が向上することが分かった(図5, 6参照)。なお、X線回折ピークの面積強度比が $I(003)/I(104) = 1.1$ となると、リチウム層に部分的に遷移金属イオンが存在し、これが遷移金属層を支える柱の役割を果たすことにより構造安定性が増えたと推察された。また、このとき、層構造の遷移金属層間の距離がD = 4.74を満たすから立方密充填から六方密充填への酸素配列の変化を阻害しにくいと推察された。表3には、実験例1~5及び実験例6, 7のピーク面積強度比 $I(003)/I(104)$ 及び、D値を示した。

【0037】

【表 3】

	組成式	D値	I(003)/I(104)
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	4.757	0.9
実験例2	$\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	4.747	1.1
実験例3	$\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$	4.760	0.9
実験例4	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	4.738	1.2
実験例5	$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	4.733	1.2
実験例6	$\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$	4.767	0.8
実験例7	LiNiO_2	4.727	1.4

※ D値:層構造の遷移金属層間の距離

※ I(003)/I(104):空間群R3mの六方晶系で帰属したときの
(003)回折ピークと(104)回折ピークの積分強度比

10

【0038】

(実験例10～12)

Mgをドーブし、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例10の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.63}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例10と同様に実験例11の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.57}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例10と同様に実験例12の負極活物質を作製し、評価を行った。

20

【0039】

(実験例13, 14)

焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.663}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.007}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例10と同様に実験例13の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例10と同様に実験例14の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0040】

表4には、実験例1, 10～14の初期酸化容量、初期不可逆容量割合、酸化容量維持率を示す。

30

【0041】

【表4】

	組成式	Q(1st)oxi mAh/g	Rirrev %	Rcyc %
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	240	20.3	72.6
実験例10	$\text{LiNi}_{0.66}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	237	18.7	75.9
実験例11	$\text{LiNi}_{0.63}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	236	18.6	77.2
実験例12	$\text{LiNi}_{0.57}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$	237	18.6	77.6
実験例13	$\text{LiNi}_{0.663}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.007}\text{O}_2$	239	20.1	71.6
実験例14	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.33}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$	229	24.5	67.9

40

【0042】

(実験例15～17)

Alをドーブし、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.665}\text{Mn}_{0.325}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例1と同様に実験例15の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.31}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例15と同様に実験例16の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.62}\text{Mn}_{0.28}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例15

50

と同様に実験例 17 の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0043】

(実験例 18 ~ 19)

焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.666}\text{Mn}_{0.326}\text{Al}_{0.008}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 17 と同様に実験例 18 の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 17 と同様に実験例 19 の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0044】

表 5 には、実験例 1, 15 ~ 19 の初期酸化容量、初期不可逆容量割合、酸化容量維持率を示す。

【0045】

【表 5】

	組成式	Q(1st)oxi	Rirrev	Rcyc
		mAh/g	%	%
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	240	20.3	72.6
実験例15	$\text{LiNi}_{0.665}\text{Mn}_{0.325}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	239	17.6	76.2
実験例16	$\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.31}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	241	17.3	78.4
実験例17	$\text{LiNi}_{0.62}\text{Mn}_{0.28}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	241	17.2	78.1
実験例18	$\text{LiNi}_{0.666}\text{Mn}_{0.326}\text{Al}_{0.008}\text{O}_2$	238	20.5	71.2
実験例19	$\text{LiNi}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$	237	23.8	68.1

【0046】

(実験例 20 ~ 22)

Co をドーブし、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.665}\text{Mn}_{0.325}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 1 と同様に実験例 20 の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.31}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 20 と同様に実験例 21 の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.62}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 20 と同様に実験例 22 の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0047】

(実験例 23, 24)

焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.666}\text{Mn}_{0.326}\text{Co}_{0.008}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 20 と同様に実験例 23 の負極活物質を作製し、評価を行った。また、焼成後の組成が $\text{LiNi}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ となるように原料を調製した以外は実験例 20 と同様に実験例 24 の負極活物質を作製し、評価を行った。

【0048】

表 6 には、実験例 1, 20 ~ 24 の初期酸化容量、初期不可逆容量割合、酸化容量維持率を示す。

【0049】

10

20

30

40

【表 6】

	組成式	Q(1st)oxi	Rirrev	Rcyc
		mAh/g	%	%
実験例1	$\text{LiNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	240	20.3	72.6
実験例20	$\text{LiNi}_{0.665}\text{Mn}_{0.325}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$	239	18.1	77.2
実験例21	$\text{LiNi}_{0.65}\text{Mn}_{0.31}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$	242	17.8	78.2
実験例22	$\text{LiNi}_{0.62}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	241	17.7	77.9
実験例23	$\text{LiNi}_{0.666}\text{Mn}_{0.326}\text{Co}_{0.008}\text{O}_2$	238	20.9	70.9
実験例24	$\text{LiNi}_{0.61}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	238	24.2	67.2

10

【0050】

表4～6より、ドーブ量が1.0mol%以上10mol%以下のときにMg, Al, Coの全てについてドーブの効果が現れることが分かった。具体的には、初期酸化容量(Q(1st)oxi)に変化は見られなかったが、不可逆容量割合(Rirrev)が減少し、かつ容量維持率(Rcyc)が向上することが分かった。なお、上記異種元素ドーブについては、結晶格子内でマグネシウムは Mg^{2+} として Ni^{2+} と置換、アルミニウムとコバルトは Al^{3+} 、 Co^{3+} として Ni^{3+} と置換されることにより立方密充填から六方密充填への酸素配列の変化を促進させたものと推察された。

【0051】

20

全ての実験例において充放電が可能であったものの、実験例6では不可逆容量割合が特に高く、実験例7では容量維持率が特に低くなった。これに対し、実験例8及び9では、実験例6より不可逆容量割合が低く、実験例7より容量維持率が高くなった。さらに、実験例1～5, 10～24は初期酸化容量、不可逆容量割合、容量維持率のいずれもが良好となり、なかでも実験例10～12, 15～17, 20～22では不可逆容量割合が減少し、かつ容量維持率が向上した。

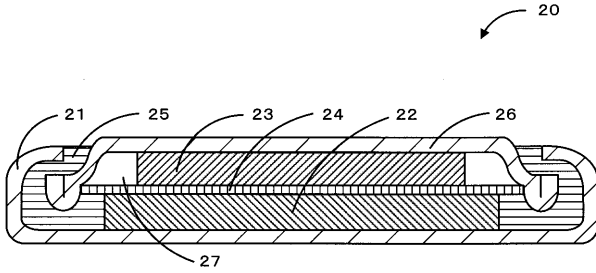
【符号の説明】

【0052】

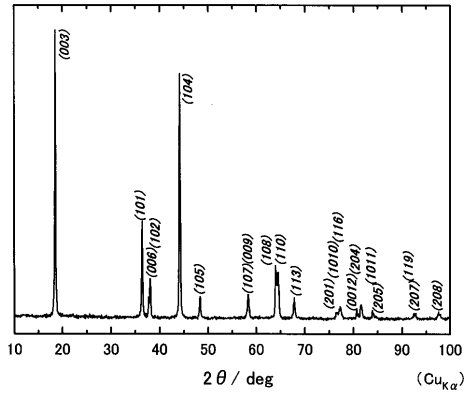
20 コイン型電池、21 電池ケース、22 正極、23 負極、24 セパレータ、25 ガスケット、26 封口板、27 非水電解液。

30

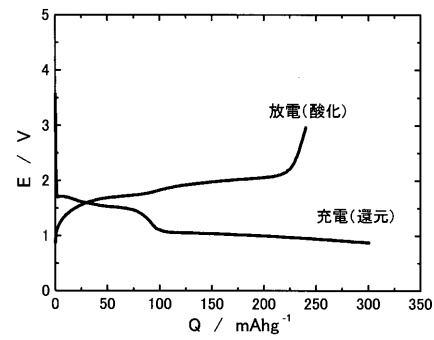
【図 1】



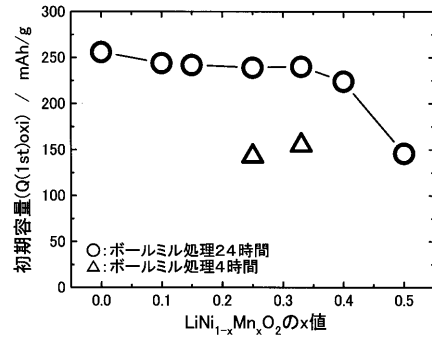
【図 2】



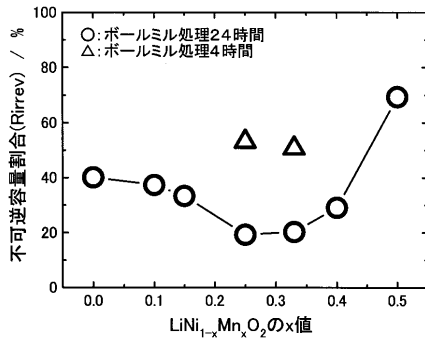
【図 3】



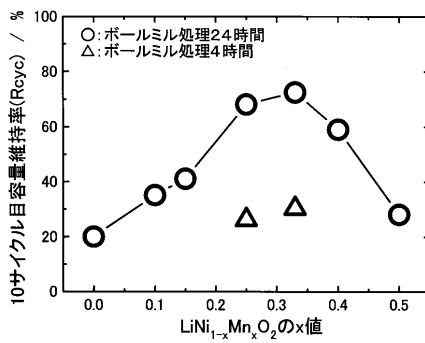
【図 4】



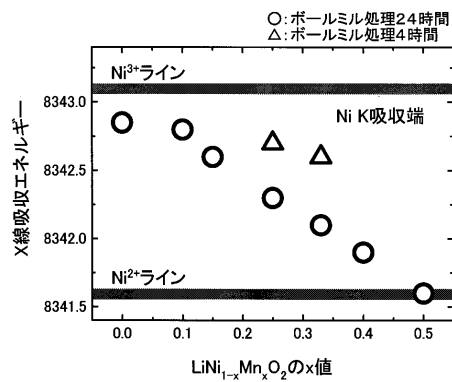
【図 5】



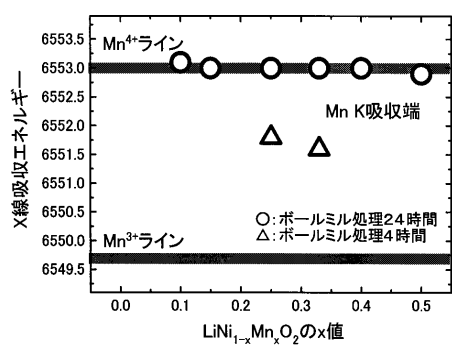
【図 6】



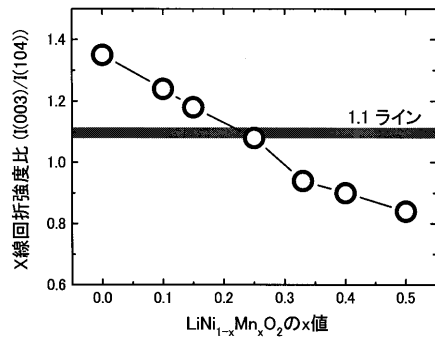
【図 7】



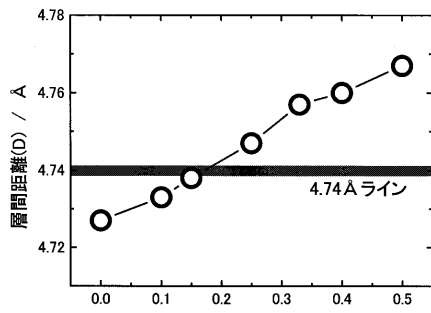
【図 8】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 BA17 CA01 CA08 CA09 CB03 DA03 EA02 EA03 EA04
EA08 EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 HA02 HA13