



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1741308 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200510085989.1

(22) 申请日 2001.11.14

(30) 优先权数据

350307/00 2000.11.16 JP

282767/01 2001.09.18 JP

(62) 分案原申请数据

01806600.3 2001.11.14

(73) 专利权人 日立麦克赛尔能源株式会社

地址 日本国京都府乙训郡

(72) 发明人 上田笃司 内富和孝 青山茂夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 郭广迅 邹雪梅

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2006.01)

H01M 4/48(2006.01)

C01D 15/00(2006.01)

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/02(2006.01)

H01M 10/40(2006.01)

(56) 对比文件

US 5429890 A, 1995.07.04, 说明书摘要, 权利要求 1.

JP 特开平 11-354156 A, 1999.12.24, 说明书第 0014 - 0024 段, 表 1, 电池 A4.

T Ohzuku et al.. Layered Lithium Insertion Material of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 for Lithium-Ion Batteries. Chemistry Letters 7. 2001, 642-643.

审查员 高天柱

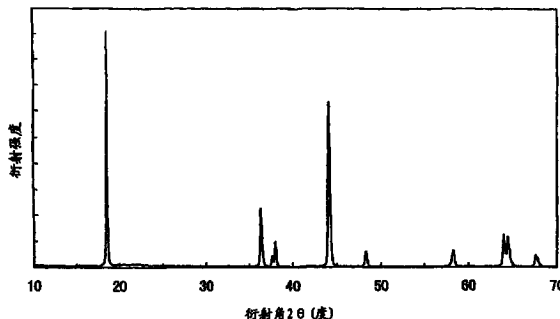
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 6 页

(54) 发明名称

含有锂的复合氧化物和使用它的非水二次电池、及其制法

(57) 摘要

通过具有用一般式 $Li_{1+x+\delta}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ (式中 $0 \leq y \leq 0.2$ 时) 或 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ (式中 $0.2 < y \leq 0.4$ 时), M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素] 表示的组成, 提供层状的晶体结构稳定、高密度、充放电的可逆性优异的高容量的含有锂的复合氧化物, 通过将其用于电极, 实现耐久性优异的高容量非水二次电池。



1. 一种正极活性物质,其特征在于:
该正极活性物质包含具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,
该含锂的复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的组成,其中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$,M 为 Co,y 和 δ 分别满足 $0 < y \leq 0.2$ 和 $-0.1 \leq \delta < 0.1$,并且上述 Mn 的平均价数为 3.3 ~ 4 价。
2. 权利要求 1 所述的正极活性物质,其中上述含锂的复合氧化物中所含的 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1 : 1。
3. 权利要求 1 或 2 所述的正极活性物质,其中上述含锂的复合氧化物的真密度为 $4.55 \sim 4.95\text{g}/\text{cm}^3$ 。
4. 权利要求 1 或 2 所述的正极活性物质,其中还包含与上述通式表示的含锂的复合氧化物不同的其它活性物质。
5. 权利要求 4 所述的正极活性物质,其中包含含锂的钴氧化物作为上述其它活性物质。
6. 权利要求 1 或 2 所述的正极活性物质,其中上述含锂的复合氧化物中所含的 Mn 的平均价数为 4 价。
7. 权利要求 1 或 2 所述的正极活性物质,其中上述含锂的复合氧化物中所含的 Ni 的平均价数为 2 价。
8. 含有权利要求 1 或 2 所述的正极活性物质的正极。
9. 含有权利要求 4 所述的正极活性物质的正极。
10. 一种正极活性物质,其特征在于:
该正极活性物质包含具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,
所述含锂的复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示的组成,其中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$,M 为 Co,y 和 δ 分别满足 $0 < y \leq 0.2$ 和 $-0.1 \leq \delta < 0.1$,使用 CuK α 线进行 X 射线衍射测定时,将衍射角 2θ 为 18° 附近存在的 (003) 衍射峰和 44° 附近存在的 (104) 衍射峰的积分强度分别设为 I_{18} 和 I_{44} 时,其比值 I_{44}/I_{18} 为 $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ 。
11. 权利要求 10 所述的正极活性物质,其中上述含锂的复合氧化物中所含的 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1 : 1。
12. 权利要求 10 所述的正极活性物质,其中还包含与上述通式表示的含锂的复合氧化物不同的其它活性物质。
13. 权利要求 12 所述的正极活性物质,其中包含含锂的钴氧化物作为上述其它活性物质。
14. 含有权利要求 10、11、12 或 13 所述的正极活性物质的正极。
15. 非水二次电池,其具备权利要求 14 所述的正极、负极和非水电解质。

含有锂的复合氧化物和使用它的非水二次电池、及其制法

[0001] 本申请是申请日为 2001 年 11 月 14 日、申请号为 01806600.3 的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及可以用于非水二次电池的正极材料等的含有锂的复合氧化物及使用它的非水二次电池、及其制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,伴随手机和笔记本电脑等便携式电子机器的发展和电动车的实用化等,需要小型轻量且高容量的二次电池。现在,作为满足这一要求的高容量二次电池,将 LiCoO_2 用于正极、碳系材料用于负极的以锂二次电池为代表的非水二次电池已经商品化。上述锂二次电池可以谋求能量密度高、小型且轻量化,作为携带电子机器的电源受到关注。

[0004] 作为该锂二次电池的正极材料使用的 LiCoO_2 制造容易,并且使用也方便,所以作为合适的活性物质被大量使用。但是, LiCoO_2 是以作为稀有金属的 Co 为原料制作的,因此应该预料今后资源的严重短缺问题。又,钴本身的价格昂贵,价格的波动较大,因此希望开发价格便宜且能稳定供给的正极材料。

[0005] 为此,作为锂二次电池用的正极材料,代替 LiCoO_2 的锂锰氧化物系的材料大有希望。其中,尖晶石型结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 等受到关注,尤其是 LiMn_2O_4 相对于 Li 在 4V 附近的电压范围可以充放电,因此进行频繁的研究(特开平 6-76824 号公报、特开平 7-73883 号公报、特开平 7-230802 号公报、特开平 7-245106 号公报等)。

[0006] 而且,将具有非常广泛的组成范围的化合物作为非水二次电池的正极材料使用的内容,在特许第 3064655 号公报、特开平 9-199127 号公报、特开平 10-69910 号公报、特开 2000-294242 号公报等中也公开了。

[0007] 但是, LiCoO_2 的理论放电容量是 274mAh/g,如果进行深一步的充放电,则 LiCoO_2 引起相变化,对循环寿命有影响,因此对于实际的锂二次电池实用的放电容量在 125 ~ 140mAh/g 的范围。

[0008] 与此相比, LiMn_2O_4 的理论放电容量为 148mAh/g,该 LiMn_2O_4 也与 LiCoO_2 一样,在充放电中引起相变,又,负极活性物质使用碳系材料的场合,由于碳系材料的不可逆容量很大,因此实际制成电池的场合,能够使用的放电容量减小到 90 ~ 105mAh/g 左右。由此清楚表明,比起以 LiCoO_2 作为正极活性物质使用的场合,以 LiMn_2O_4 作为正极活性物质使用的场合不能增大电池容量。

[0009] 又,与 LiCoO_2 的真密度为 4.9 ~ 5.1g/cm³ 相比, LiMn_2O_4 的真密度为 4.0 ~ 4.2g/cm³ 这一相当低的值,考虑作为正极活性物质的填充性,在容量方面更加产生不利的一面。

[0010] 再者,将 LiMn_2O_4 作为正极活性物质使用的锂二次电池,在充放电中的 LiMn_2O_4 自身的结构不稳定,因此存在循环特性比 LiCoO_2 系电池差的问题。

[0011] 为了解决这样的问题,也在进行以具有与 LiMn_2O_4 不同的结构的 LiMnO_2 等的层状

的锂锰氧化物作为正极材料的研究。但是,本发明者们对该氧化物进行详细研究的结果,查明根据化合物的组成、尤其是除了 Li 以及 Mn 外构成氧化物的元素的有无及其种类与量比、其氧化物形成为止的过程等,其结构和特性等的物性显著地变化。

[0012] 例如,尖晶石型锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 的组成变动, Mn 的平均价数接近于 3 价的场合,上述氧化物的晶体结构产生畸变,发生从立方晶的尖晶石结构向正方晶的相变化,形成 LiMnO_2 。从该立方晶向正方晶的相变,对于锂伴随在 3V 附近的电位区的充放电而产生,因此,不能采用与以近于 4V 的电压进行充放电的上述锂二次电池同样的使用方法。

[0013] 又,在 Li 与 Mn 的构成摩尔比 (Li/Mn) 为 1 的场合,由于 3 价的 Mn 的贾·特勒效应 (Jahn-Teller Effect), LiMnO_2 的晶体结构显示斜方晶系。

[0014] 该化合物 (LiMnO_2) 在 Li 量比为 0 ~ 1.0 的范围其电化学的充放电是可能的,理论上大约为 285mAh/g 的放电容量。但是,初始充电时,伴随 4 价 Mn 的比例增加,引起向尖晶石型结构的相转变,因此不仅显示出初始充放电曲线与第 2 次以后的充放电曲线不同的形状,而且在 3.5V 以上的电压终止放电的场合的放电容量,比理论值减少很多。再者,在充放电中产生伴随 Mn 的运动的运动的结构变化,因此存在缺乏循环耐久性以及不能迅速充放电等问题。

[0015] 所以,为了使 LiMnO_2 等层状的锂锰氧化物实用化,需要解决晶体结构的稳定化、由提高充放电的可逆性实现高容量化以及充放电循环的耐久性等方面的课题。

[0016] 发明的公开

[0017] 本发明是为了解决以往的问题而反复精心研究的结果,其特征在于:提供结构稳定、对于充放电的可逆性以及充放电循环的耐久性优异的单位体积能量密度高的含有锂的复合氧化物作为正极活性物质,进而提供使用该正极活性物质的正极和非水二次电极。

[0018] 即,根据本发明提供的第一正极活性物质的特征在于:该正极活性物质包含具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,所述含锂的复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择 1 种或 1 种以上的元素, y 满足 $0 < y \leq 0.4$] 表示的组成,

[0019] 1) y 满足 $0 < y \leq 0.2$ 时, δ 满足 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$,

[0020] 2) y 满足 $0.2 < y \leq 0.4$ 时,至少含有 Co 作为元素 M,且 δ 满足 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ 。

[0021] 上述含有锂的复合氧化物的 Mn 的平均价数为 3.3 ~ 4 价。又,根据本发明提供的第二正极活性物质的特征在于:该正极活性物质包含具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,所述含锂的复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、M 为选自 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 中的 1 种或 1 种以上元素, y 满足 $0 \leq y \leq 0.4$) 表示的组成,

[0022] 1) y 满足 $0 \leq y \leq 0.2$ 时, δ 满足 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$,

[0023] 2) y 满足 $0.2 < y \leq 0.4$ 时,至少含有 Co 作为元素 M,且 δ 满足 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$,

[0024] 且还包含含锂的钴氧化物作为与上述含锂的复合氧化物不同的活性物质。

[0025] 另外,根据本发明提供的第三正极活性物质的特征在于:该正极活性物质包含具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,所述含锂的复合氧化物具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、M 为选自 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 中的、且至少含有 Co 的 1 种或 1 种以上元素, y 和 δ 分别满足 $0 < y \leq 0.4$

和 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$) 表示的组成,且使用 CuK α 线进行 X 射线衍射测定时,将衍射角 2θ 为 18° 附近存在的 (003) 衍射峰和 44° 附近存在的 (104) 衍射峰的积分强度分别设为 I_{18} 和 I_{44} 时,

[0026] 1) y 满足 $0 < y \leq 0.2$ 时,上述积分强度的比 I_{44}/I_{18} 为 $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$,

[0027] 2) y 满足 $0.2 < y \leq 0.4$ 时,上述积分强度的比 I_{44}/I_{18} 满足 $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ 。

[0028] 另外,本发明还提供含有上述正极活性物质的正极和非水二次电池。

[0029] 又,本发明的含有锂的复合氧化物的制造方法的特征在于:是具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ (式中 $0 \leq y \leq 0.2$ 时)或 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ (式中 $0.2 < y \leq 0.4$ 时),M 为从 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素]表示的组成的含有锂的复合氧化物的制造方法,将至少含有 Ni 和 Mn 作为构成元素的复合化合物与 Li 的化合物煅烧(烧成)。

[0030] 又,本发明的非水二次电池的特征在于:是具备由正极活性物质构成的正极、由负极活性物质构成的负极以及非水电解质的非水二次电池,上述正极活性物质是具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ (式中 $0 \leq y \leq 0.2$ 时)或 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ (式中 $0.2 < y \leq 0.4$ 时),M 为从 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素]表示的组成的含有锂的复合氧化物。

[0031] 附图的简单说明

[0032] 图 1 是表示在本发明的实施例 1 中合成的含有锂的复合氧化物的 X 射线衍射图。

[0033] 图 2 是表示在本发明的实施例 8 中合成的含有锂的复合氧化物的 X 射线衍射图。

[0034] 图 3 是表示在本发明的实施例 9 中合成的含有锂的复合氧化物的 X 射线衍射图。

[0035] 图 4 是表示在本发明的比较例 4 中合成的含有锂的复合氧化物的 X 射线的衍射图。

[0036] 图 5 是表示在本发明的比较例 5 中合成的含有锂的复合氧化物的 X 射线衍射图。

[0037] 图 6 是表示将在本发明的实施例 1、实施例 δ 、实施例 8、比较例 1 及比较例 2 中合成的含有锂的复合氧化物用于正极的电池的正极放电曲线图。

[0038] 实施发明的最佳形态

[0039] 以下,根据发明的实施形态,更具体地说明本发明。本发明的正极活性物质中所含的含有锂的复合氧化物为具有层状结晶结构的含锂的复合氧化物,用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$,M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素]表示、是至少含有 Ni 和 Mn 作为构成元素、且以 Ni 与 Mn 的量比为 1 : 1 的组成为中心的极其有限的组成范围的复合化合物。

[0040] 在本发明中,作为含有锂的复合氧化物,只选择上述那样的受限定的组成范围是由于以下的理由。即,如上所述,对于锂锰氧化物,当 3 价锰的比例增多时,由于贾·特勒效应,使晶体结构产生畸变,出现充放电的电位降低的问题。因此,必须使锰的价数为接近于 4 价的值,但是伴随 4 价锰的比例的增加,容易引起向尖晶石型结构的相转变,因此实现晶体结构的稳定化是必要的。

[0041] 发明者们认为,对于上述课题,或者使LiMnO₂中过剩地含有Li使Mn的平均价数增高,或者用能够稳定地构成层状的含有锂的复合氧化物的元素、例如Co和Ni等置换LiMnO₂的Mn是有效的,详细研究了Li的量比、置换元素的种类、其量比以及合成含有锂的复合氧化物时的条件。

[0042] 其结果得知,以Ni和Mn的量比为1/2 : 1/2即1 : 1的LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂的通式表示的组成为基础,Ni和Mn分别用Li置换x/2、Ni和Mn的量比从1/2 : 1/2分别只偏离δ/2及-δ/2、Li的量比只有α幅度、并且Ni及Mn分别用元素M(其中M为从由Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及Sn构成的群中选择的1种以上的元素)置换y/2的组成,即在用通式Li_{1+x+α}Ni_{(1-x-y+δ)/2}Mn_{(1-x-y-δ)/2}M_yO₂[式中0 ≤ x ≤ 0.05、-0.05 ≤ x+α ≤ 0.05、0 ≤ y ≤ 0.4、-0.1 ≤ δ ≤ 0.1,M为从由Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及Sn构成的群中选择的1种或1种以上的元素]表示的组成范围中,在合适的合成条件下,稳定层状的晶体结构,可以得到对于4V附近的电位区的充放电可逆性和充放电循环的耐久性优异的含有锂的复合氧化物。尤其得知,当y>0的场合即添加至少含有Co的1种或1种以上元素作为元素M的场合,成为具有更加优异特性的含有锂的复合氧化物。

[0043] 可以认为,这是由于通过含有锂的复合氧化物中的Mn的平均价数取4价附近的值(大约3.3~4价)、在充放电的Li的掺杂以及脱掺杂时晶体中的Mn的运动被抑制、实现了结晶结构的稳定化等的缘故。又,在本发明中,作为Mn的价数,使用了X射线吸收光谱(XAS)测定的值。

[0044] 又可知,如上所述,对于稳定地具有层状结构、对充放电的可逆性和充放电循环的耐久性优异的、至少含有Ni和Mn作为构成元素的含有锂的复合氧化物,使用CuK α线进行X射线衍射测定时,是在衍射角2θ为18°附近及44°附近分别存在一个相当于LiNiO₂的(003)及(104)的衍射峰的衍射峰,并且在63°~66°的范围存在相当于(108)及(110)的衍射峰的2个衍射峰等其衍射图案具有与LiNiO₂同样的特性的单一相的复合氧化物。

[0045] 再者,详细研究衍射图案的结果可知,其特征在于:上述18°附近及44°附近的衍射峰的面积、即积分强度分别为I₁₈及I₄₄时,其比I₄₄/I₁₈为0.9<I₄₄/I₁₈ ≤ 1.2(式中0 ≤ y ≤ 0.2时)或0.7 ≤ I₄₄/I₁₈ ≤ 1(式中0.2<y ≤ 0.4时),并且在上述63°~66°的范围的2个衍射峰的衍射角(2θ)之差θ_a为0.3° ≤ θ_a ≤ 0.6°(式中0 ≤ y ≤ 0.2时)或者为0.55° ≤ θ_a ≤ 0.75°(式中0.2<y ≤ 0.4时)。

[0046] 这样的含有锂的复合氧化物的充放电曲线,与具有尖晶石型的结构的LiMn₂O₄一样,在4V附近的电压区域的充放电是可能的,可以代替以前的正极活性物质LiCoO₂使用。

[0047] 又可知,具有上述组成的含有锂的复合氧化物,其真密度为4.55~4.95g/cm³,是大的值,是具有高的体积能量密度的材料。在一定范围含有Mn的含有锂的复合氧化物的真密度根据其组成而较大地变化,但在上述狭窄组成范围结构稳定、容易形成单一相,因此认为具有接近于LiCoO₂的真密度的大的值。尤其知道,在接近于化学计量比的组成时成为大的值,在-0.015 ≤ x+α ≤ 0.015时,成为大约在4.7g/cm³以上的高密度复合氧化物。

[0048] 又,如上所述,本发明的含有锂的复合氧化物,像LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂那样,以Ni与Mn为1 : 1的组成为基础,但是更详细地进行组成研究发现,在Ni、Mn和M的量比为1 : 1 : 1的组成、即以通式LiNi_{1/3}Mn_{1/3}M_{1/3}O₂表示的y = 1/3的组成附近,得到具有特别优异特性的含有锂的复合氧化物。

[0049] 对于上述通式 $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (式中 M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素), 只容许 Ni 与 Mn 的量比的偏差 ($\delta/2$) 为很小的数值, 但在 $0.2 < y \leq 0.4$ 的组成范围, 晶体结构的稳定性变得更高, 容易形成单一相, 因此 Ni 与 Mn 的量比的偏差变大也可以。因此, 对于上述通式, 在 $0 \leq y \leq 0.2$ 时, δ 可取的范围在很窄的 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$, 但在 $0.2 < y \leq 0.4$ 时, δ 可取的范围不仅可以为 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$, 还可以扩大到 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ 。

[0050] 再者已经清楚, 对于 $0.2 < y \leq 0.4$ 的组成范围, 比 $0 \leq y \leq 0.2$ 的组成范围的化合物的真密度大, 因此是适于更高容量的材料。即, 对于化学计算组成的化合物, 在 $0.2 < y \leq 0.4$ 的组成范围, 其真密度大约为 $4.75 \sim 4.95\text{g/cm}^3$, 而在 $0 \leq y \leq 0.2$ 的组成范围, 其真密度大约为 $4.55 \sim 4.74\text{g/cm}^3$ 。

[0051] 在此, y 的上限值取 0.4 是由于 $y > 0.4$ 的组成、即用元素 M 的置换量多于 0.4 时, 在作为目的的复合氧化物中容易形成损害化合物稳定性的异相的缘故。

[0052] 但是, 上述含有锂的复合氧化物, 如果只是单纯地将 Li 化合物、Mn 化合物及 Ni 化合物等混合、煅烧, 则得到单一相组织是非常困难的。

[0053] 可以认为其原因在于: Ni 和 Mn 等在固体中的扩散速度慢, 因此在合成反应中很难使它们均匀地扩散, 在生成的氧化物中上述元素不能均匀地分布。

[0054] 因此, 本发明者们对合成上述氧化物的方法进行反复详尽地研究, 结果得到通过煅烧至少含有 Ni 和 Mn 作为构成元素的复合氧化物与 Li 的化合物, 可以较为容易地合成本发明的含有锂的复合氧化物的单一相的见解。即, 预先合成 Ni 和 Mn 等的构成元素的复合氧化物, 通过将其与 Li 的化合物一起煅烧, 从而在氧化物形成反应中上述金属元素均匀地分布, 容易形成单一相。当然, 本发明的含有锂的复合氧化物的合成方法, 并不限于上述的方法, 但是可以认为, 由于经过不同的合成过程生成的复合氧化物的物性、即结构的稳定性和充放电的可逆性、真密度等会大大地变化。

[0055] 在此, 作为至少含有 Ni 和 Mn 作为构成元素的复合化合物, 例如使用至少含有 Ni 和 Mn 的共沉淀化合物、水热合成的化合物、机械合成的化合物以及将它们进行热处理得到的化合物等都可以, 能够优选使用 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 NiMn_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{OOH}$ 等 Ni 和 Mn 的氧化物或氢氧化物。又, 在合成含有作为构成元素的 M (M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge 以及 Sn 构成的群中选择的 1 种以上的元素) 的含有锂的复合氧化物的场合, 通过混合并煅烧至少含有 Ni 与 Mn 的复合化合物、Li 的化合物及含有 M 的化合物, 可以得到目的氧化物, 如果可能, 从一开始使用含有 Ni 及 Mn 和进一步含有 M 的复合化合物为宜。又, 上述复合氧化物中 Ni 与 Mn 以及 M 的量比, 根据目标的含有锂的复合氧化物的组成适宜选择即可。

[0056] 又, 作为上述 Li 的化合物, 可以使用各种锂盐, 例如可以列举出氢氧化锂·一水合物、硝酸锂、碳酸锂、醋酸锂、溴化锂、氯化锂、柠檬酸锂、氟化锂、碘化锂、乳酸锂、草酸锂、磷酸锂、丙酮酸锂、硫酸锂、氧化锂等, 在它们当中, 从不发生对环境产生坏影响的二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物等气体的观点考虑, 最好使用氢氧化锂·一水合物。

[0057] 上述的至少含有 Ni 和 Mn 作为构成元素的复合化合物与 Li 的化合物, 大致按照相应于作为目的的含有锂的复合氧化物的组成的比例加以混合, 例如, 通过将上述混合物在含有氧的气氛中大致在 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 煅烧 1 ~ 24 小时, 可以合成本发明的含有锂的复合氧化物。

[0058] 作为上述煅烧时的加热处理,比起一下子升温到规定的温度,先加热到比煅烧温度低的温度(大约 250 ~ 850°C),然后在该温度保持进行预加热,再升温到煅烧温度使其进行反应为宜。这是由于,可认为在本发明的含有锂的复合氧化物的生成过程中, Li 的化合物与至少含有 Ni 及 Mn 作为构成元素的复合化合物的反应阶段性地发生,经由中间生成物最终生成含有锂的复合氧化物的缘故。即,当一下子升温到煅烧温度的场合, Li 的化合物与至少含有 Ni 及 Mn 作为构成元素的复合化合物部分地反应到最终阶段,由此生成的含有锂的复合氧化物往往出现妨碍未反应物的反应,或者损害组成的均匀性的问题。又,为了缩短反应工序所需的时间,得到均质的含有锂的复合氧化物,阶段性地加热是有效的。该预加热的时间没有特别的限制,通常在 0.5 ~ 30 小时左右即可。

[0059] 又,在煅烧上述 Li 的化合物与至少含有 Ni 及 Mn 作为构成元素的复合化合物的混合物的工序中,可以直接使用干式混合的混合物,但是将混合物用乙醇等溶剂分散制成泥浆状再于行星式球磨机中混合 30 ~ 60 分钟左右,使其干燥后使用,据此合成的含有锂的复合氧化物的均匀性进一步提高,因此是理想的。

[0060] 作为上述加热处理的气氛,可以在含有氧气的气氛、即空气中、和氩气、氦气、氮气等惰性气体与氧气的混合气氛中或者在氧气中进行均可。气氛中氧气的比例按体积比计为 10% 以上为宜。

[0061] 作为上述气体的流量,每 100g 上述混合物控制在 1dm³/ 分钟以上为宜,更优选 1 ~ 5dm³/ 分钟。当气体流量少时,即气体流速较慢时,反应会不均匀进行,容易生成 Mn₂O₃ 和 Li₂MnO₃ 等杂质。

[0062] 将根据上述那样的方法得到的本发明的含有锂的复合氧化物作为正极活性物质使用,据此例如可以按照以下那样制造非水二次电池。

[0063] 正极,可直接使用根据需要在上述含有锂的复合氧化物中添加鳞片状石墨、乙炔炭黑等导电助剂及聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等的粘合剂而混合的正极合剂,或者使其涂布或浸渗在兼有作为集电体的作用的基体上,与基体一体化使用。作为基体,例如可以使用铝、不锈钢、钛、铜等金属网、冲孔金属、膨胀合金、成型金属、金属箔等。

[0064] 又,作为正极活性物质,只使用上述含有锂的复合氧化物也可以,但也可以含有上述含有锂的复合氧化物以外的其他活性物质,与其它的活性物质混合使用也可以,或者也可以制成与其它的活性物质的复合体而使用。例如,上述含有锂的复合氧化物与 LiCoO₂ 之类的含有锂的钴氧化物相比,电子传导性差,因此容易发生大电流放电以及放电末期的电压降增大的问题。但是,通过混合电子传导性优异的含有锂的钴氧化物使用,可以抑制上述电压降,能够提高放电特性。作为该含有锂的钴氧化物,除了 LiCoO₂ 以外,也可以使用其它元素、例如 Ni 置换了 Co 的一部分的 LiCo_{1-t}Ni_tO₂ 等化合物。此时,如果含有锂的钴氧化物的比例过多,则高温贮藏特性等耐久性容易下降,但使含有锂的钴氧化物的比例按质量比率计,为全体活性物质的 50% 或以下,可防止高温贮藏特性的降低。

[0065] 又,作为与上述正极相对置的负极活性物质,通常使用锂或含有锂的化合物,作为该含有锂的化合物,可以列举出 Li-Al 合金、Li-Pb 合金、Li-In 合金、Li-Ga 合金等锂合金和 Si、Sn、Mg-Si 合金等与锂可形成合金的元素、或以这些元素作为主体而含有的合金。再者,除了 Sn 氧化物、Si 氧化物等的氧化物系材料以外,可以使用石墨和纤维状碳等碳质材料、含有锂的复合氮化物等。又,使用将上述多种材料进行复合化的材料也可以,也可优选

使用碳质材料与 Si 的复合体等。又,关于负极的制作,可以使用与上述正极的场合相同的方法。

[0066] 作为上述正极和负极中的活性物质的比例,因负极活性物质的种类不同而不同,一般地使(正极活性物质的质量)/(负极活性物质的质量) = 1.5 ~ 3.5 可以很好地利用上述含有锂的复合氧化物的特性。但是,作为负极活性物质,在使用含有与锂可形成合金的元素、这些元素为主体的合金、含有锂的复合氮化物、或这些材料与碳质材料等其它构成要素的复合体的场合,则对于上述比例,负极的容量过大,因此(正极活性物质的质量)/(负极活性物质的质量) = 4 ~ 7 为宜。

[0067] 作为本发明的非水二次电池中的非水电解质,可以使用使电解质溶解于有机溶剂的有机溶剂系的液态电解质,即电解液和使上述电解液保持在聚合物中的聚合物电解质等。其电解液或聚合物电解质中含有的有机溶剂没有特别的限制,但从负载特性的观点考虑含有链状酯为宜。作为这样的链状酯,例如可以列举出以碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸乙基甲基酯为代表的链状的碳酸酯、及乙酸乙酯、丙烯酸甲酯等有机溶剂。这些链状酯既可以单独使用,也可以将 2 种以上混合使用,尤其是为了改善低温特性,上述链状酯占整个有机溶剂中的 50 体积%以上为宜,尤其是链状酯占整个有机溶剂中的 65 体积%以上更好。

[0068] 但是,作为有机溶剂,比起只由上述链状酯构成,为了谋求提高放电容量,在上述链状酯中混合电容率高(电容率:30 以上)的酯使用为宜。作为这样的酯的具体例子,优选环状结构的酯,例如可以列举出碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯、碳酸亚丁基酯、碳酸亚乙烯基酯为代表的环状碳酸酯、以及 γ -丁内酯、乙二醇亚硫酸酯等,尤其是碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯等更优选。

[0069] 这样的电容率高的酯,从放电容量的观点考虑,含有整个有机溶剂中的 10 体积%以上为宜,尤其是含有 20 体积%以上更好。又,从负载特性的观点考虑,在 40 体积%以下为宜,在 30 体积%以下更好。

[0070] 又,除了上述电容率高的酯以外,作为可并用的溶剂,例如可以列举出 1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基-四氢呋喃、二乙醚等。此外,也可以使用胺亚胺系有机溶剂和含硫或含氟系有机溶剂等。

[0071] 作为使其溶解于有机溶剂的电解质,例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) 等可以单独地或 2 种以上混合使用。其中,能得到良好的充放电特性的 LiPF_6 和 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等优选使用。电解液中的电解质的浓度没有特别的限制,在 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 为宜,尤其是在 $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 左右更好。

[0072] 又,为了使电池的安全性和贮藏特性提高,使非水电解液中含有芳香族化合物也可以。作为芳香族化合物,优选使用环己基苯和叔丁基苯等具有烷基的苯类、联苯、或氟代苯类。

[0073] 作为隔膜,强度充分并能保持很多的电解液的隔膜为宜,从这一观点考虑,厚度 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的聚丙烯制、聚乙烯制、丙烯与乙烯的共聚物等聚烯烃制的微孔性薄膜和无纺布等优选使用。尤其是在使用 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的很薄的隔膜的场合,在充放电循环和高温贮藏等方面电池的特性容易劣化,但是本发明的含有锂的复合氧化物稳定性优良,因此即使使用

这样薄的隔膜也能使电池稳定地发挥功能。

[0074] 其次,说明本发明的实施例。但是,本发明并不只限于这些实施例。

[0075] (实施例 1)

[0076] 准备通过向反应容器内添加氢氧化钠而将 pH 调整成大约 12 的氨水,将其一边强烈地搅拌,一边将分别含有 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的硫酸镍和硝酸 锰的混合水溶液、以及 25 质量%的氨水分别以 $46\text{cm}^3/\text{分钟}$ 和 $3.3\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的比例用定量泵向其中滴入,使其生成 Ni 与 Mn 的共沉淀化合物。此时,将反应液的温度保持在 50°C ,并且为了使反应液的 pH 值保持在大约 12 左右,也同时滴入 $3.2\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度的氢氧化钠水溶液。再者,在反应时,反应液的气氛为惰性气氛,在以 $1\text{dm}^3/\text{分钟}$ 的比例净化 (パージ) 氮气的同时使其发生反应。

[0077] 将得到的生成物进行水洗、过滤和干燥,制作以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物,称量该氢氧化物 0.2mol 和 0.198mol 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,将该混合物用乙醇分散,成为泥浆状后再用行星式球磨机混合 40 分钟,在室温下使其干燥调制成混合物。其次,将该混合物放入氧化铝制坩埚,在 $1\text{dm}^3/\text{分钟}$ 的空气气流中加热到 800°C ,通过在该温度下保持 2 小时进行预加热,然后再升温到 1000°C 煅烧 12 小时,由此合成含有锂的复合氧化物。将调制的化合物在乳钵内粉碎成粉体,在干燥器中保存。

[0078] 对上述氧化物的粉体,用原子吸收光谱分析装置测定组成得知,为用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的组成。又,为了对上述化合物的状态进行分析,使用立命馆大学 SR 中心的超电导小型放射光源“オーロラ”(住友电工制)的 BL4 光束口进行了 Mn 的 X 射线吸收光谱分析 (XAS)。对得到的数据,根据文献 [Journal of the Electrochemical Society, 146p2799 ~ 2809 (1999)],使用解析软件“REX”(理学电机制)进行解析。又,为了确定上述化合物的 Mn 的价数,作为标准样品,使用了 MnO_2 以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (均为具有平均价数为 4 价的 Mn 的化合物的标准样品)、 LiMn_2O_4 (具有平均价数为 3.5 价的 Mn 的化合物的标准样品)、 LiMnO_2 以及 Mn_2O_3 (均为具有平均价数为 3 价的 Mn 的化合物的标准样品)、以及 MnO (具有平均价数为 2 价的 Mn 的化合物的标准样品)。求出表示各个标准样品的 Mn 的 K 吸收端位置与 Mn 的价数的关系的回归直线,上述化合物的 Mn 的 K 吸收端位置基本上与 MnO_2 以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 K 吸收端位置相同,因此求得上述化合物的 Mn 的平均价数为 4 价。

[0079] 关于 Ni,作为具有 3 价以上的 Ni 的标准样品,由于不能取得适宜的化合物,所以不能正确地求出其价数,但由于 K 吸收端位置与作为具有平均价数为 2 价的 Ni 的化合物的 NiO 以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 大致相同,因此推测上述化合物的 Ni 的平均价数大致为 2 价。

[0080] (实施例 2)

[0081] 称量与实施例 1 一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.198mol 以及 0.202mol 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0082] (实施例 3)

[0083] 称量与实施例 1 一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.196mol 以及 0.204mol 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0084] (实施例 4)

[0085] 称量与实施例 1 一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.194mol

以及 0.206mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0086] (实施例 5)

[0087] 称量与实施例 1 一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.192mol 以及 0.208mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0088] (实施例 6)

[0089] 称量与实施例 1 一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.19mol 以及 0.21mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0090] (实施例 7)

[0091] 滴入分别以 0.9mol/dm³、0.9mol/dm³ 及 0.2mol/dm³ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰及硫酸钴的混合水溶液, 除此以外, 与实施例 1 一样, 得到以 4.5 : 4.5 : 1 的比例含有 Ni、Mn 以及 Co 的氢氧化物。以下与实施例一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0092] (实施例 8)

[0093] 滴入分别以 0.75mol/dm³、0.75mol/dm³ 以及 0.5mol/dm³ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰以及硫酸钴的混合水溶液, 除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0094] (实施例 9)

[0095] 滴入分别以 0.67mol/dm³、0.66mol/dm³ 以及 0.66mol/dm³ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰以及硫酸钴的混合水溶液, 除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0096] (实施例 10)

[0097] 滴入分别以 0.6mol/dm³、0.6mol/dm³ 以及 0.8mol/dm³ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰以及硫酸钴的混合水溶液, 除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0098] (比较例 1)

[0099] 称量 0.2mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.2mol 的 MnOOH , 在行星式球磨机内混合 30 分钟制成混合物, 将其放入氧化铝制坩埚内, 在 1dm³/ 分钟的氮气流中于 450°C 煅烧 10 小时, 合成用 LiMnO_2 表示的斜方晶锂锰氧化物。

[0100] (比较例 2)

[0101] 称量与实施例一样合成的以 1 : 1 的比例含有 Ni 与 Mn 的氢氧化物 0.18mol 和 0.22mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 以下与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0102] (比较例 3)

[0103] 滴入分别以 0.5mol/dm³、0.5mol/dm³ 以及 1mol/dm³ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰以及硫酸钴的混合水溶液, 除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0104] (比较例 4)

[0105] 滴入分别以 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $0.4\text{mol}/\text{dm}^3$ 以及 $1.2\text{mol}/\text{dm}^3$ 的比例含有硫酸镍、硝酸锰以及硫酸钴的混合水溶液,除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0106] (比较例 5)

[0107] 滴入分别以 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 的比例含有硫酸镍以及硝酸锰的混合水溶液,除此以外与实施例 1 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。

[0108] (比较例 6)

[0109] 使实施例 7 的硫酸镍以及硝酸锰的比例分别为 $1.2\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $0.6\text{mol}/\text{dm}^3$,除此以外与实施例 7 一样合成用 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 表示的含有锂的复合氧化物。即,比较例 6 的含有锂的复合氧化物与实施例 7 相比,只是 Ni 与 Mn 的量比不同。

[0110] (参考例)

[0111] 称量 0.2mol 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.1mol 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、以及 0.1mol 的 MnOOH ,在行星式球磨机内混合 30 分钟制成混合物,将其放入氧化铝制坩埚内,于 800°C 空气中煅烧 10 小时,合成用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的组成表示的含有锂的复合氧化物。

[0112] 合成的上述实施例 1 ~ 10、比较例 1 ~ 6 以及参考例的各个含有锂的复合氧化物的一览表见表 1。

[0113] 表 1

[0114]

	组成 $[\text{Li}_{1+x+y} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2]$				
		x	x + α	y	δ
实施例1	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2$	0	-0.01	0	0
实施例2	$\text{Li}_{1.01} \text{Ni}_{0.495} \text{Mn}_{0.495} \text{O}_2$	0.01	0.01	0	0
实施例3	$\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.49} \text{Mn}_{0.49} \text{O}_2$	0.02	0.02	0	0
实施例4	$\text{Li}_{1.03} \text{Ni}_{0.485} \text{Mn}_{0.485} \text{O}_2$	0.03	0.03	0	0
实施例5	$\text{Li}_{1.04} \text{Ni}_{0.48} \text{Mn}_{0.48} \text{O}_2$	0.04	0.04	0	0
实施例6	$\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{0.475} \text{Mn}_{0.475} \text{O}_2$	0.05	0.05	0	0
实施例7	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.45} \text{Mn}_{0.45} \text{Co}_{0.1} \text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0
实施例8	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.375} \text{Mn}_{0.375} \text{Co}_{0.25} \text{O}_2$	0	-0.01	0.25	0
实施例9	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.34} \text{Mn}_{0.34} \text{Co}_{0.33} \text{O}_2$	0	-0.01	0.33	0.01
实施例10	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.3} \text{Mn}_{0.3} \text{Co}_{0.4} \text{O}_2$	0	-0.01	0.4	0
比较例1	LiMnO_2	0	0	0	-1
比较例2	$\text{Li}_{1.1} \text{Ni}_{0.45} \text{Mn}_{0.45} \text{O}_2$	0.1	0.1	0	0
比较例3	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.25} \text{Mn}_{0.25} \text{Co}_{0.5} \text{O}_2$	0	-0.01	0.5	0
比较例4	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.2} \text{Mn}_{0.2} \text{Co}_{0.6} \text{O}_2$	0	-0.01	0.6	0
比较例5	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.25} \text{Mn}_{0.75} \text{O}_2$	0	-0.01	0	-0.5
比较例6	$\text{Li}_{0.99} \text{Ni}_{0.6} \text{Mn}_{0.3} \text{Co}_{0.1} \text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$\text{LiNi}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{O}_2$	0	0	0	0

[0115] 对于上述本发明的实施例1~10、比较例1~6以及参考例的各个含有锂的复合氧化物进行了CuK α 线的X射线衍射测定。本发明的实施例1~10、比较例1~6以及参考例的各个含有锂的复合氧化物显示出与具有层状结构的LiNiO₂类似的X射线衍射图，但是在比较例3~5以及参考例的X射线衍射图中看到了显示生成异相的峰。又，比较例1的X射线衍射图是与LiNiO₂不同的斜方晶的图。关于本发明的实施例1~10、比较例2以及比较例6，没有看到起因于生成异相的峰，即在衍射角2 θ 为18°附近以及44°附近存在的衍射峰分别只有一个。在63°~66°的范围存在的衍射峰有2个，可以确认，所得到的氧化物是具有与LiNiO₂类似的结构含有锂的复合氧化物的单一相。又，在63°~66°的范围存在的衍射峰中发现与Cu的K α_1 线的峰相邻的X α_2 线的峰。但是可以认为：在本发明中，作为存在于63°~66°的范围内的衍射峰只有上述K α_1 线的峰。

[0116] 在上述中的实施例1、实施例8、实施例9、比较例4以及比较例5的X射线衍射图分别示于图1~图5。

[0117] 又，将18°附近以及44°附近的衍射峰的积分强度I₁₈和I₄₄之比(I₄₄/I₁₈)、以及存在于63°~66°的范围的2个衍射峰的衍射角之差 θ_a 的测定值示于表2。又，比较例1的含有锂的复合氧化物与本发明的含有锂的复合氧化物的晶体结构不同，并且比较例3~5以及参考例的含有锂的复合氧化物，由于生成异相，在63°~66°的范围存在3个以上的衍射峰，因此在表2中没有记载这些化合物的数据。

[0118] 表 2

[0119]

	X射线衍射测定	
	积分强度比 (I_{44}/I_{18})	衍射角 2θ 之差 (度)
实施例1	1.13	0.313
实施例2	1.14	0.348
实施例3	1.10	0.390
实施例4	1.11	0.435
实施例5	1.08	0.510
实施例6	1.06	0.555
实施例7	1.04	0.553
实施例8	0.88	0.672
实施例9	0.83	0.700
实施例10	0.77	0.617
比较例2	0.99	0.625
比较例6	0.83	0.600

[0120] $0 \leq y \leq 0.2$ 的实施例 1 ~ 7 的含有锂的复合氧化物, 其积分强度比 I_{44}/I_{18} 在 $0.9 \sim 1.2$ 的范围, 并且衍射角之差 θ_a 在 $0.3^\circ \sim 0.6^\circ$ 的范围。又, 对于 $0.2 < y \leq 0.4$ 的实施例 8 ~ 10, I_{44}/I_{18} 在 $0.7 \sim 1$ 的范围, θ_a 在 $0.55^\circ \sim 0.75^\circ$ 的范围。另一方面, 组成在本发明的范围之外的比较例 2 以及比较例 6, 其 I_{44}/I_{18} 或 θ_a 均偏离上述范围, 对于比较例 3 ~ 5 以及参考例, 如上所述, 在 $63^\circ \sim 66^\circ$ 的范围存在 3 个以上的衍射峰。

[0121] 其次, 关于本发明的实施例 1 ~ 10、比较例 1 ~ 6 以及参考例的含有锂的复合氧化物, 使用真密度测定装置测定真密度, 其结果示于表 3。又, 测定误差最大在 $\pm 0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0122] 表 3

[0123]

	真密度 (g/cm^3)
实施例 1	4.74
实施例 2	4.72
实施例 3	4.68
实施例 4	4.65
实施例 5	4.62
实施例 6	4.57
实施例 7	4.75
实施例 8	4.76
实施例 9	4.80
实施例 10	4.82
比较例 1	4.20
比较例 2	4.38
比较例 3	4.83
比较例 4	4.90
比较例 5	4.46
比较例 6	4.65
参考例	4.61

[0124] 本发明的实施例 1 ~ 10 的含有锂的复合氧化物, 真密度为 $4.57 \sim 4.82\text{g}/\text{cm}^3$, 尤

其是基本上是化学计算组成的即 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ 的实施例 1、实施例 2 以及实施例 7 ~ 10, 真密度为 $4.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的较大的值。其中, 元素 M 的置换量 y 为 $0.2 < y \leq 0.4$ 的实施例 8 ~ 10, 得到 $4.76\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的最大的值。

[0125] 另一方面, 以前的斜方晶复合氧化物比较例 1 以及大幅度偏离化学计算组成的组成的比较例 2, 真密度为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的较小的值; Ni 与 Mn 的比率在本发明范围以外的比较例 5 以及比较例 6, 尽管大体上是化学计算组成, 但与本发明的上述实施例 1、实施例 2 以及实施例 7 ~ 10 相比较, 真密度降低。再者, 参考例的含有锂的复合氧化物, 由于异相生成或未反应物残存等导致均质性很差, 其真密度低于实施例 1 的含有锂的复合氧化物。

[0126] 在此, 比较例 3 和比较例 4 的含有锂的复合氧化物的真密度比本发明的实施例高, 但这是由于真密度约为 $5.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的 LiCoO_2 作为异相生成的缘故, 并不能得到作为单一相的表 3 所示的真密度的复合氧化物。

[0127] 其次, 对于本发明的实施例 1 ~ 10 以及比较例 1 ~ 2 的含有锂的复合氧化物, 用以下所示的方法测定放电容量。

[0128] 向作为粘合剂的 20 质量份聚偏氟乙烯中, 添加 N-甲基-2-吡咯烷酮 250 质量份, 加热到 60°C 使聚偏氟乙烯溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中, 调制成粘合剂溶液。在该粘合剂溶液中, 作为正极活性物质添加上述的含有锂的复合氧化物 450 质量份, 而且作为导电助剂添加碳黑 5 质量份和石墨 25 质量份, 经搅拌调制成泥浆状涂料。将该涂料均匀地涂敷于厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的铝箔的两面, 待干燥后用辊式压力机加压成形, 接着进行裁断, 制成平均厚度 $190\ \mu\text{m}$ 、横向 483mm、纵向 54mm 的带状正极。

[0129] 使用上述那样制作的正极和由锂箔构成的负极, 在各电极之间配置由厚度 $25\ \mu\text{m}$ 的微孔性聚乙烯膜构成的隔膜, 将使 LiPF_6 以 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度溶解于碳酸亚乙基酯与碳酸乙基甲基酯的体积比为 1 : 3 的混合溶剂中所得到的非水溶液用作电解液, 配置锂的参照电极, 组装评价正极放电容量用的电池。

[0130] 使相对于正极面积的电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 将上述电池充电直到 4.3V 为止, 以同样的电流密度进行放电直到 3.1V 为止, 测定放电容量。使测定的放电容量为换算成正极活性物质的平均单位质量 (mAh/g) 以及平均单位体积 (mAh/cm³) 的值, 示于表 4。又, 将使用实施例 1、实施例 6、实施例 8、比较例 1 及比较例 2 的含有锂的复合氧化物的电池的正极的放电曲线示于图 6。

[0131] 表 4

[0132]

正极活性物质	放电容量	
	(mAh/g)	(mAh/cm ³)
实施例1	148	702
实施例2	145	684
实施例3	143	669
实施例4	141	656
实施例5	139	642
实施例6	136	622
实施例7	150	713
实施例8	152	724
实施例9	153	734
实施例10	153	737
比较例1	70	294
比较例2	112	491

[0133] 本发明的实施例1~10的含有锂的复合氧化物可以在3.5V以上的高放电电位下工作,显示出136~153mAh/g的较高的放电容量,但是比较例1和2的放电容量在130mAh/g以下,并且本发明的含有锂的复合氧化物一方的真密度大,因此当换算成平均单位体积的放电容量时,其差变得更加显著。

[0134] 再者,为了评价作为上述含有锂的复合氧化物的非水二次电池的特性,按照以下构成制作了非水二次电池。

[0135] (实施例11)

[0136] 作为正极活性物质,分别单独使用实施例1和实施例9的含有锂的复合氧化物制作非水二次电池。正极,是将正极活性物质92质量份、人造石墨4.5质量份、碳黑0.5质量份、聚偏氟乙烯3质量份混合制成糊状物,将该糊状物涂敷于铝箔基材上,干燥后经过加压成形而获得。

[0137] 负极,是将天然石墨92质量份、低结晶性碳3质量份、聚偏氟乙烯5质量份混合制成糊状物,将该糊状物涂敷于铜箔基材上干燥后经过加压成形而获得。

[0138] 将上述正极以及负极用厚度16 μ m的微孔性聚乙烯膜构成的隔膜隔离开并卷取,作为电解液使用在碳酸亚乙基酯与碳酸乙基甲基酯的体积比为1:2的混合溶剂中以1.2mol/dm³的浓度溶解有LiPF₆的电解液,制作600mAh容量的圆筒形非水二次电池。又,正极活性物质与负极活性物质的质量比率[(正极活性物质的质量)/(负极活性物质的质量)]为1.9。

[0139] (实施例12)

[0140] 作为正极活性物质,将实施例1的含有锂的复合氧化物70质量%与30质量%的LiCoO₂混合后使用,除此以外,采用与实施例11同样的构成制作非水二次电池。

[0141] (比较例7)

[0142] 作为正极活性物质,分别单独使用比较例6的含有锂的复合氧化物、市售的非水二次电池中使用的LiCoO₂以及LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂,除此以外,采用与实施例11同样的构成制作非水二次电池。

[0143] 对于上述实施例11、实施例12以及比较例7的非水二次电池评价循环特性以及高

温贮藏特性。循环特性采用以 1C(600mA) 的电流值进行充放电时的 100 次循环后的放电容量相对于循环初始的放电容量的比例 [容量保持率(%)] 进行评价。高温贮藏特性以电池在 60℃ 进行保持 20 日的贮藏试验时的贮藏前后的放电容量的变化进行评价,即对以 1C 的电流值进行充放电时的放电容量进行贮藏前后的比较,采用贮藏后的放电容量相对于贮藏前的放电容量的比例 [容量保持率(%)] 进行评价。它们的特性评价结果示于表 5。

[0144] 表 5

[0145]

电池	正极活物质	容量保持率 (%)	
		循环特性	高温贮藏特性
实施例 11	实施例 1	96	97
	实施例 9	98	98
实施例 12	实施例 1 + LiCoO_2	94	96
比较例 7	比较例 6	92	87
	LiCoO_2	88	91
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	93	90

[0146] 将本发明的含有锂的复合氧化物作为正极活性物质而使用的实施例 11 以及实施例 12 的非水二次电池,尽管使用厚度 16 μm 的很薄的隔膜,但是循环特性以及高温贮藏特性优异,可是本发明的范围外的组成的比较例 6 以及仅使用在市售的非水二次电池中使用的 LiCoO_2 或者 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 作为正极活性物质的比较例 7 的非水二次电池,循环特性以及高温贮藏特性均比本发明的特性差。即,通过将本发明的含有锂的复合氧化物与以往的活性物质一起作为正极活性物质使用,可以谋求非水二次电池的循环特性以及高温贮藏特性的提高。

[0147] 又,使实施例 11 和实施例 12 的电池以 2C(1200mA) 放电,调查其大电流放电的特性,与实施例 11 的电池的放电容量为 525mAh 相比,实施例 12 的电池的放电容量为 573mAh,可看到特性显著提高。这是由于将含有锂的钴氧化物混合到本发明的含有锂的复合氧化物中使用的结果。

[0148] (实施例 13)

[0149] 再者,作为负极活性物质,使用将 Si 与碳质材料复合化的材料制作非水二次电池。将 Si 粉末与人造石墨用行星式球磨机混合复合化,将得到的复合体筛分,得到负极活性物质。作为正极活性物质,使用实施例 1 的含有锂的复合氧化物,其它采用与实施例 11 一样的构成制作非水二次电池。但是,正极活性物质与负极活性物质的质量比率为 6.6。在该电池中,由于作为负极活性物质使用高容量材料,可以提高正极活性物质的质量比率,因此在与实施例 11 同样尺寸下放电容量可增大约 7%。

[0150] 对于上述非水二次电池测定了以 2C 放电的放电容量,结果为 605mAh,可以实现即使大电流放电也具有优异特性的电池。可以认为,这是由于通过提高正极活性物质的质量比率,从而减轻了放电时的对正极活性物质的负载,电压降减少的缘故。

[0151] 产业上的利用可能性

[0152] 如以上说明那样,在本发明中,通过具有用通式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ [式中 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ (式中 $0 \leq y \leq 0.2$ 时) 或 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ (式中 $0.2 < y \leq 0.4$ 时), M 为从由 Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge

及 Sn 构成的群中选择 1 种以上的元素] 表示的组成,可以提供晶体结构稳定性高、充放电的可逆性良好的高密度的含有锂的复合氧化物。

[0153] 又,通过将上述含有锂的复合氧化物作为正极活性物质使用,可以提供高容量且耐久性优异的非水二次电池。上述含有锂的复合氧化物是将资源丰富的廉价的 Mn 作为主要构成元素之一,因此适于大量生产,并能够在降低成本方面做贡献。

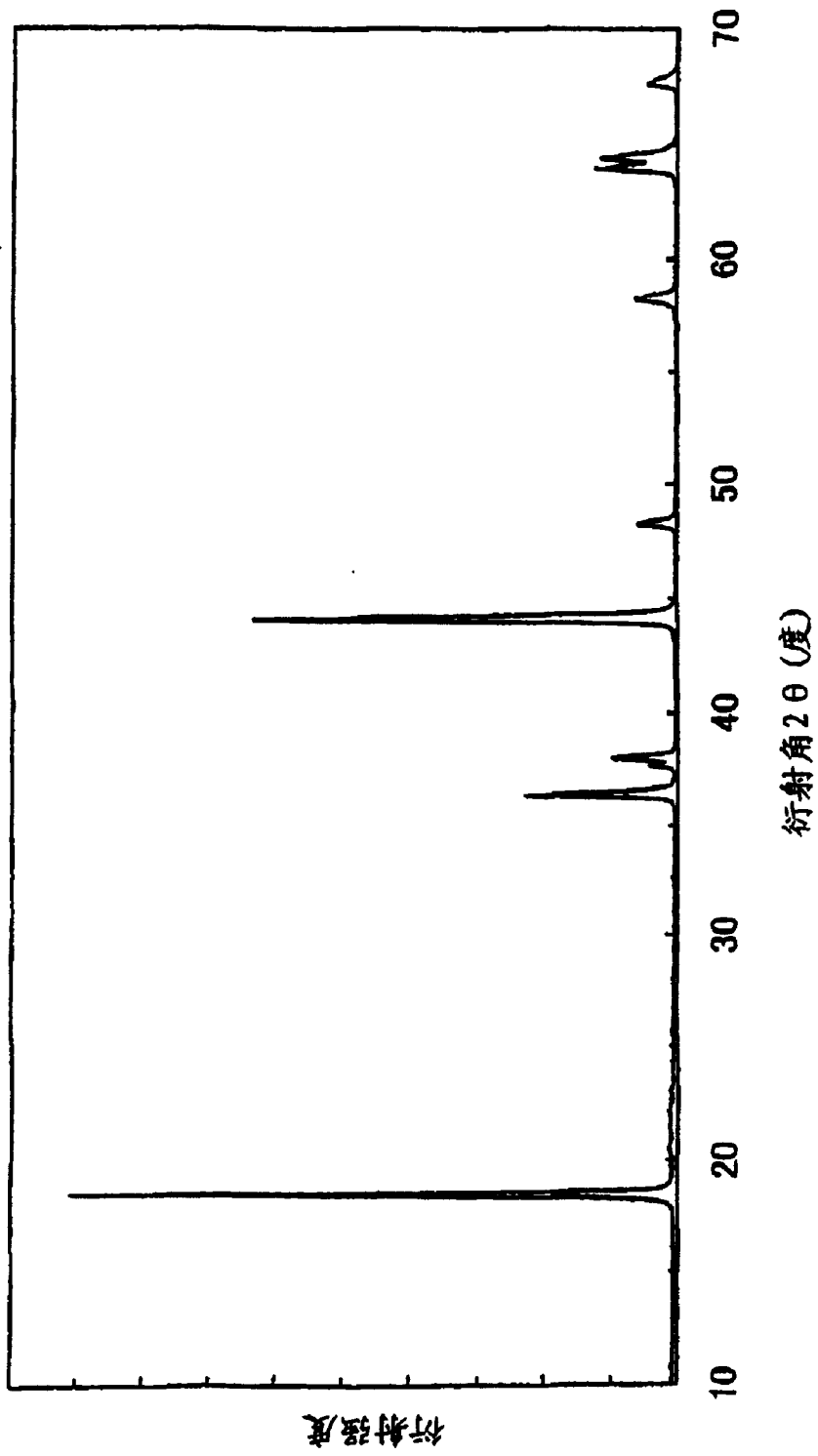


图 1

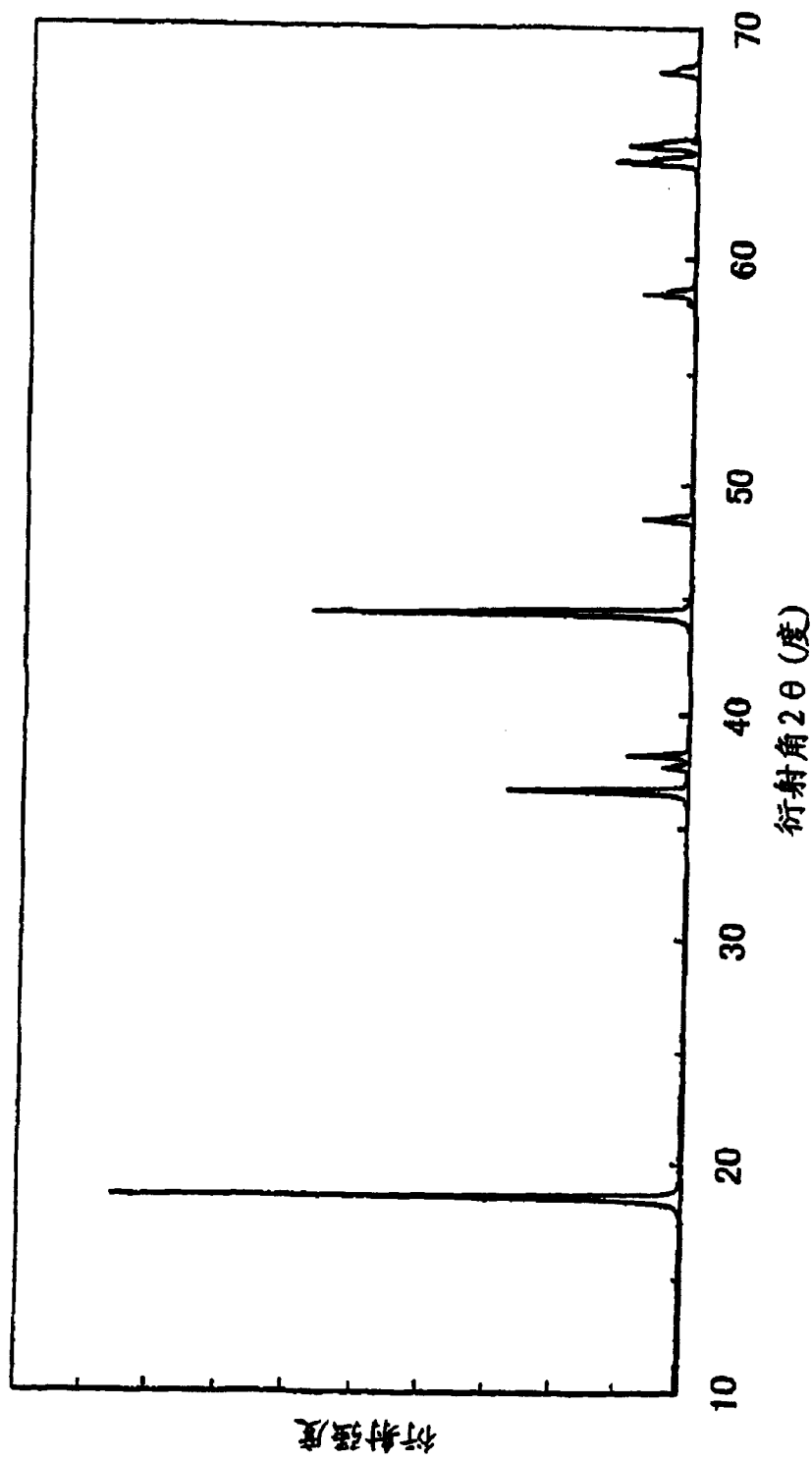


图 2

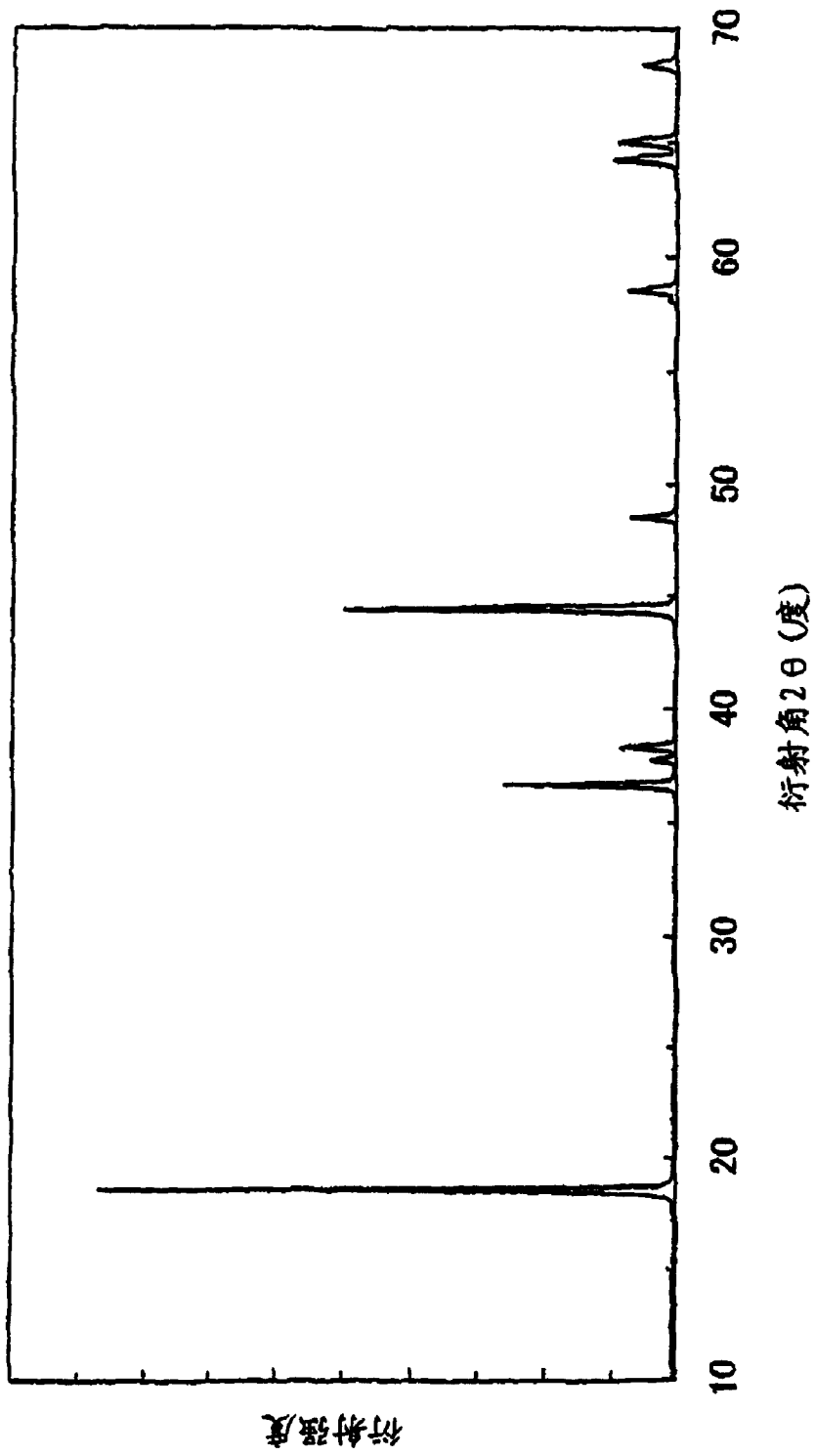


图 3

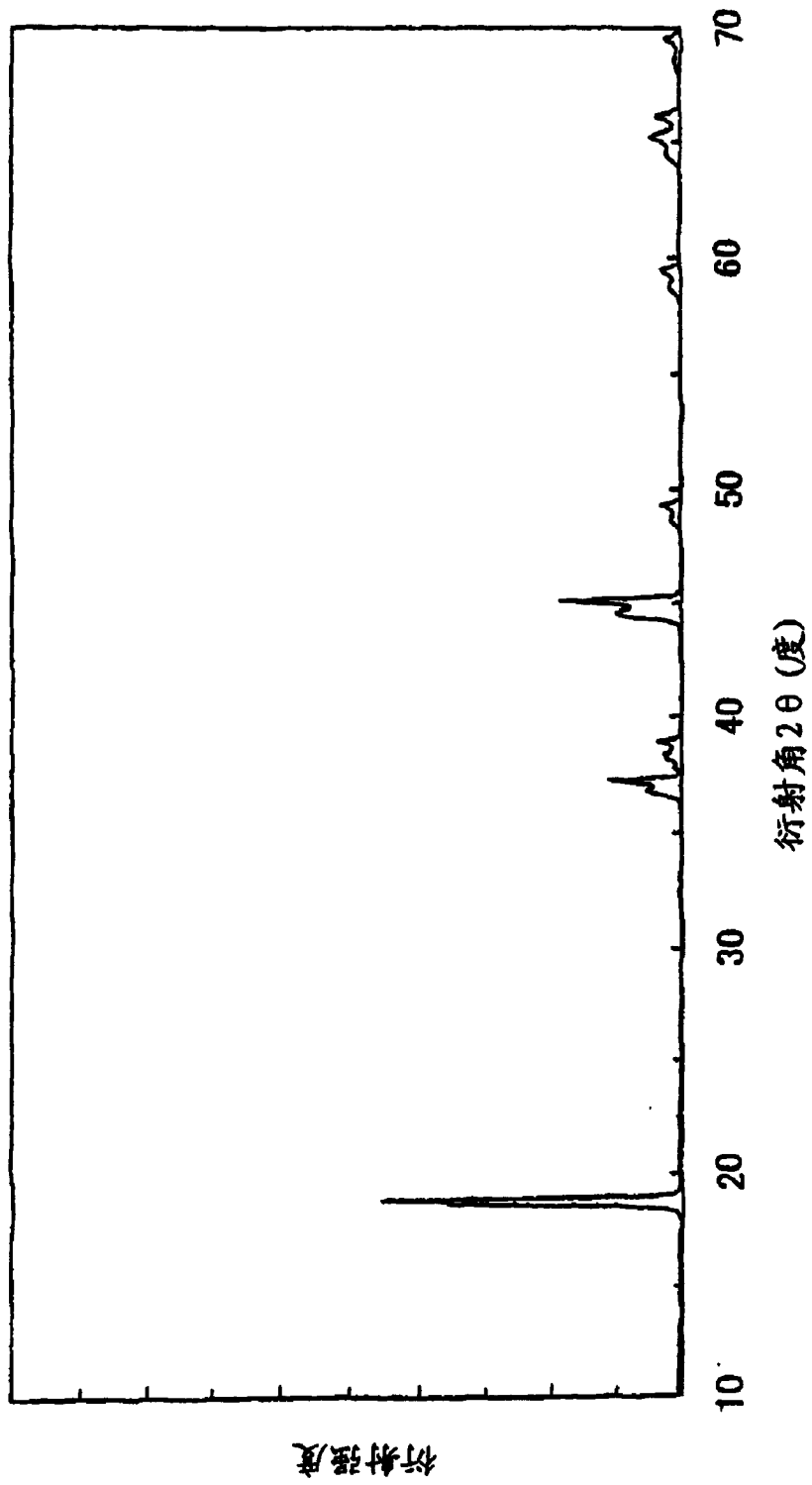


图 4

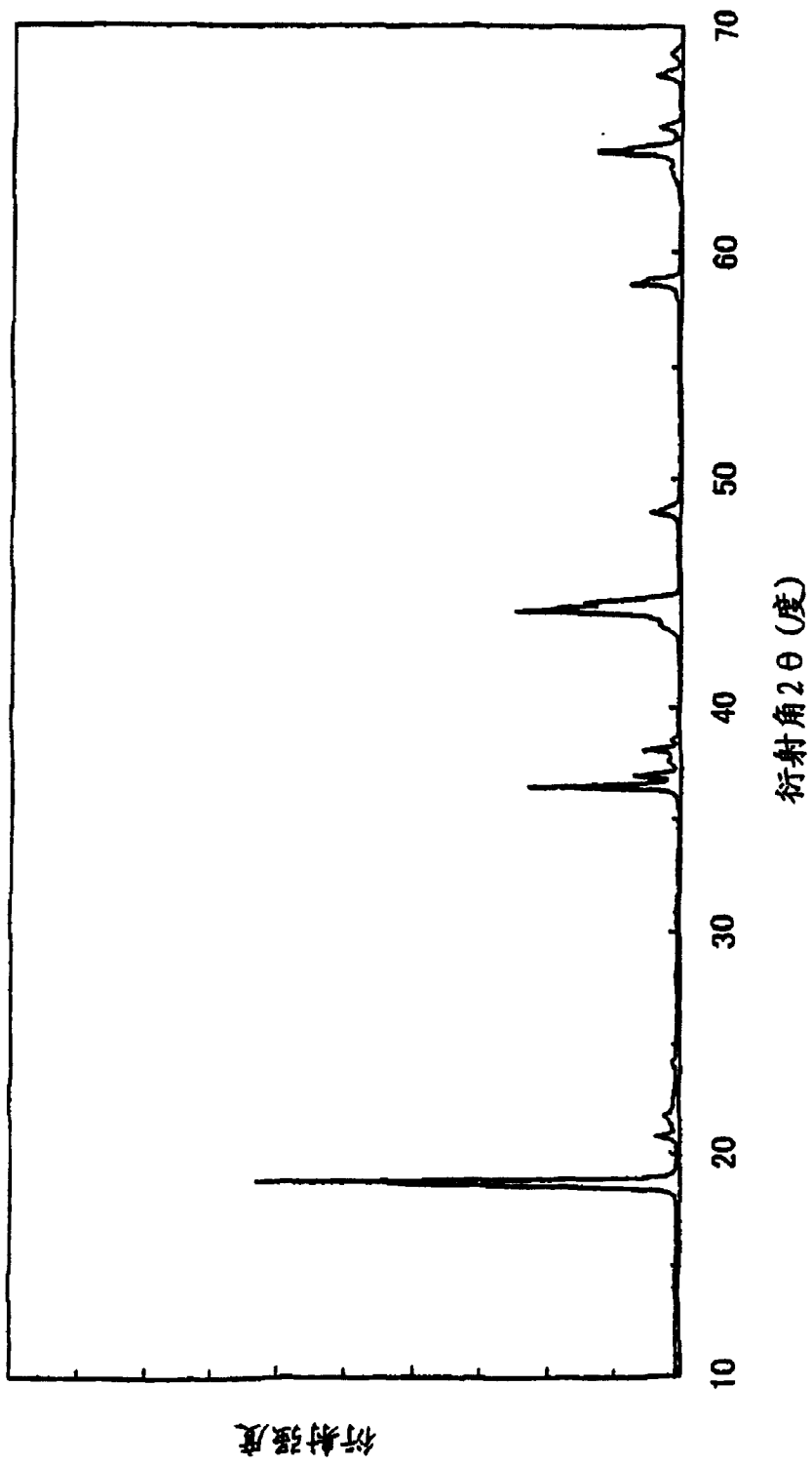


图 5

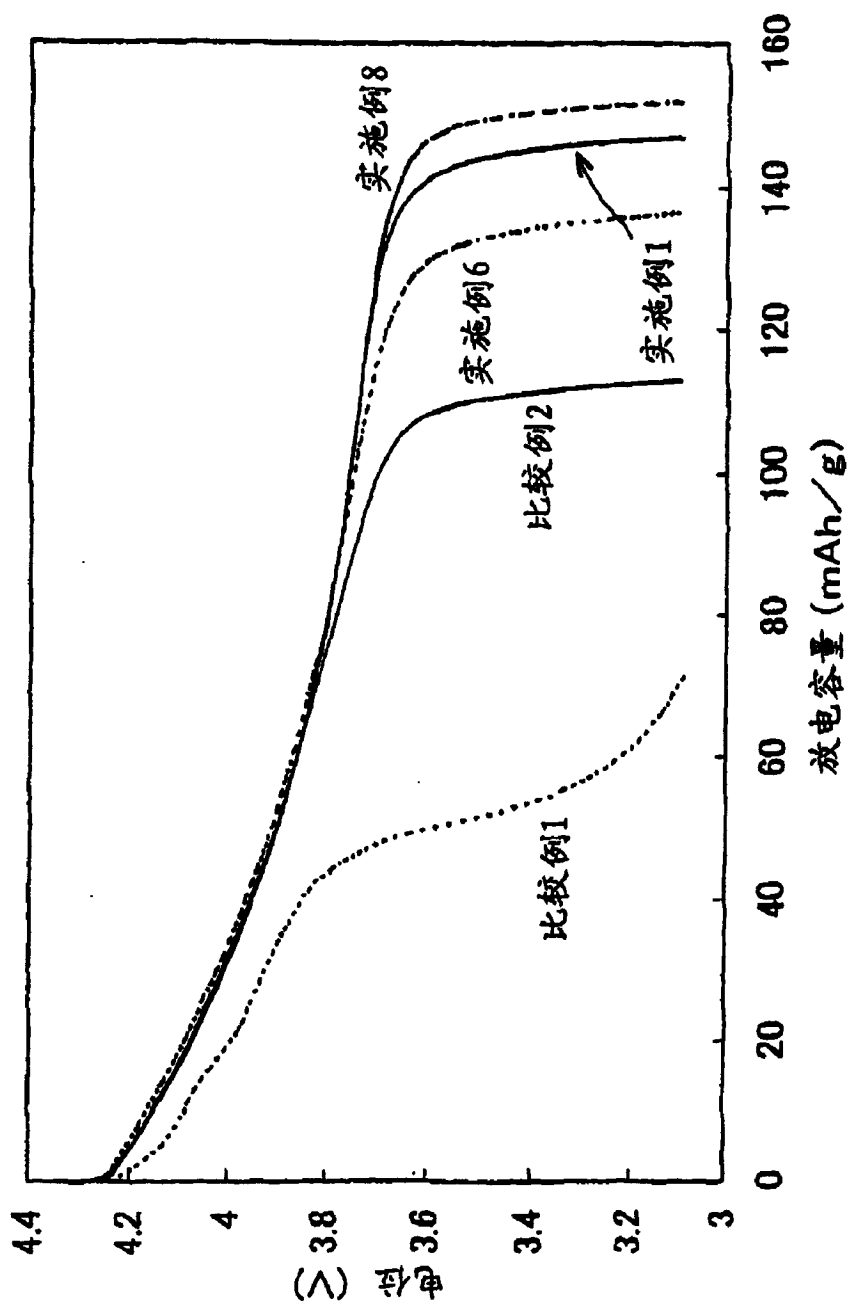


图 6