(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3873717号
(P3873717)
(45)発行日　平成19年1月24日(2007.1.24)　(24)登録日　平成18年11月2日(2006.11.2)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/58	(2006.01)	H01M	4/58	
C01G 45/00	(2006.01)	C01G	45/00	
C01G 53/00	(2006.01)	C01G	53/00	A
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	C
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	Z

請求項の数 2　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2001-344224 (P2001-344224)
(22)出願日　平成13年11月9日 (2001.11.9)
(65)公開番号　特開2003-151548 (P2003-151548A)
(43)公開日　平成15年5月23日 (2003.5.23)
審査請求日　平成15年3月20日 (2003.3.20)

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川６丁目７番３５号
(74)代理人　100098785
弁理士　藤島　洋一郎
(72)発明者　李　国▲華▼
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内

審査官　植前　充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極材料およびそれを用いた電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウム（Ｌｉ）と、マンガン（Ｍｎ），ニッケル（Ｎｉ）およびコバルト（Ｃｏ）からなる群のうちの少なくともマンガンを含む２種の第１元素と、アルミニウム（Ａｌ），チタン（Ｔｉ），マグネシウム（Ｍｇ）およびホウ素（Ｂ）からなる群のうちの少なくとも１種の第２元素とを含み、化１で表されるリチウム複合酸化物を含有し、

前記第１元素と前記第２元素との合計に対する前記リチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）は、モル比で１よりも大きい

ことを特徴とする正極材料。

【化１】

$$Li_a MI_b MII_c O_d$$

（式中、ＭＩは第１元素、ＭＩＩは第２元素をそれぞれ表し、ａ，ｂ，ｃおよびｄは、１．１＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，１．８＜ｄ＜２．５をそれぞれ満たす範囲内である。）

【請求項２】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記正極は、リチウム（Ｌｉ）と、マンガン（Ｍｎ），ニッケル（Ｎｉ）およびコバルト（Ｃｏ）からなる群のうちの少なくともマンガンを含む２種の第１元素と、アルミニウム（Ａｌ），チタン（Ｔｉ），マグネシウム（Ｍｇ）およびホウ素（Ｂ）からなる群のうち

の少なくとも１種の第２元素とを含み、化２で表されるリチウム複合酸化物を含有し、
前記第１元素と前記第２元素との合計に対する前記リチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）は、モル比で１よりも大きい
ことを特徴とする電池。

【化２】

$$Li_a MI_b MII_c O_d$$

（式中、ＭＩは第１元素、ＭＩＩは第２元素をそれぞれ表し、ａ，ｂ，ｃおよびｄは、１．１＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，１．８＜ｄ＜２．５をそれぞれ満たす範囲内である。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム（Ｌｉ）と、マンガン（Ｍｎ），ニッケル（Ｎｉ）およびコバルト（Ｃｏ）からなるの群のうちの少なくとも２種の第１元素と、アルミニウム（Ａｌ），チタン（Ｔｉ），マグネシウム（Ｍｇ）およびホウ素（Ｂ）からなる群のうちの少なくとも１種の第２元素とを含むリチウム複合酸化物を含有する正極材料およびそれを用いた電池に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化およびポータブル化が飛躍的に進んでいる。それに伴い、長時間便利にかつ経済的に使用することができる電源として、再充電が可能な二次電池の研究が進められている。従来より、二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池あるいはリチウムイオン二次電池などが広く知られている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高出力および高エネルギー密度を実現できるものとして注目されている。

【０００３】

このリチウムイオン二次電池では、正極材料として、例えば金属酸化物，金属硫化物あるいはポリマーが用いられている。具体的には、TiS_2，MoS_2，$NbSe_2$ あるいは V_2O_5 などのリチウムを含まない化合物、または$LiCoO_2$，$LiNiO_2$，$LiMnO_2$ あるいは$LiMn_2O_4$ などのリチウムを含むリチウム複合酸化物などが知られている。

【０００４】

このうち$LiCoO_2$ は、リチウム金属電位に対して約４Ｖの電位を有する正極材料として広く実用化されており、高エネルギー密度および高電圧を有し、様々な面において理想的な正極材料である。しかし、資源としてのＣｏ（コバルト）が地球上に偏在しかつ稀少であるために、安定供給が難しく材料コストが高くなってしまうという問題があった。

【０００５】

そこで、$LiCoO_2$ に代わり、資源として豊富に存在し安価なニッケル（Ｎｉ）あるいはマンガン（Ｍｎ）をベースとしたリチウム複合酸化物が期待されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、$LiNiO_2$ は、理論容量が大きくかつ高放電電位を有するものの、充放電サイクルの進行に伴って結晶構造が崩壊するので、放電容量の低下を招き、熱安定性も悪いといった問題があった。

【０００７】

また、正スピネル構造をもち、外１に示した空間群を有する$LiMn_2O_4$ は、$LiCoO_2$ と同等の高い電位を有し高い電池容量を得ることができ、合成も容易であるが、高温保存時における容量劣化が大きく、更にはＭｎが電解液中へ溶解してしまうといった安定性あるいはサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

【外１】

$Fd\bar{3}m$

【０００８】
更に、層状構造を有するＬｉＭｎO_2は、ＬｉMn_2 O_4よりも高容量を得ることができるが、合成が困難であり、しかも充放電を繰り返すと構造が不安定となり、容量が低下してしまうという問題があった。
【０００９】
本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、大きい放電容量および高い放電電圧を実現し、かつ優れた充放電特性を得ることができる正極材料およびそれを用いた電池を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明による正極材料は、リチウムと、マンガン，ニッケルおよびコバルトからなる群のうちの少なくともマンガンを含む２種の第１元素と、アルミニウム，チタン，マグネシウムおよびホウ素からなる群のうちの少なくとも１種の第２元素とを含み、化３で表されるリチウム複合酸化物を含有し、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）は、モル比で１よりも大きいものである。
【化３】

$$Li_a MI_b MII_c O_d$$

（式中、ＭＩは第１元素、ＭＩＩは第２元素をそれぞれ表し、ａ，ｂ，ｃおよびｄは、１．１＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，１．８＜ｄ＜２．５をそれぞれ満たす範囲内である。）
【００１１】
本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は上記本発明の正極材料により形成されたものである。
【００１２】
本発明による正極材料では、マンガンを含む第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）がモル比で１よりも大きく、かつリチウムの組成を１．１＜ａ＜１．５としたので、充電時に大きな電気容量が得られ、また、充電後には結晶構造中に一定量のリチウムが残り、結晶構造の安定性が保たれる。
【００１３】
本発明による電池では、本発明の正極材料を用いているので、大きな放電容量および優れた充放電特性が得られる。
【００１４】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。
【００１５】
本発明の一実施の形態に係る正極材料は、リチウムと、マンガン，ニッケルおよびコバルトからなる群のうちの少なくとも２種の第１元素と、アルミニウム，チタン，マグネシウムおよびホウ素からなる群のうちの少なくとも１種の第２元素とを含むリチウム複合酸化物を含有している。このリチウム複合酸化物は、例えば層状構造を有している。
【００１６】
第１元素は、レドックス主体として機能するものであり、マンガン，ニッケルおよびコバルトからなる群のうちの少なくとも２種を含むことにより、大容量および高電位を実現することができるようになっている。特に、第１元素としてマンガンを含むようにすれば、大容量および高電位を安価で実現することができるので好ましい。また、第１元素として更にコバルトを含むようにすれば、より容量を大きくすることができるので好ましい。第

２元素は、結晶構造を安定化させるためのものであり、第１元素のサイトの一部に第１元素と置換されて存在している。

【００１７】

このリチウム複合酸化物の化学式は、例えば化４で表される。

【化４】

$$Li_a MI_b MII_c O_d$$

式中、ＭＩは第１元素、ＭＩＩは第２元素をそれぞれ表し、ａ，ｂ，ｃおよびｄは、１．０＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，１．８＜ｄ＜２．５をそれぞれ満たす範囲内であることが好ましい。

【００１８】

化４におけるリチウムの組成ａは１から２の範囲内で選択することができるが、１よりも大きい方が大きな容量を得ることができ、また逆に、１．５以上となると結晶構造が変化し、容量が低下してしまうからである。より好ましい組成ａの範囲は、１．１＜ａ＜１．５である。

【００１９】

また、化４における第１元素と第２元素の合計の組成ｂ＋ｃ、および酸素の組成ｄもこの範囲内に限らないが、この範囲外では単一相の層状構造を有する化合物が生成しにくく、結晶構造が不安定となり、電池特性が低下してしまうからである。

【００２０】

このリチウム複合酸化物は、また、リチウムを過剰に含んでおり、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）は、モル比で１よりも大きくなっている。例えば、化４に示した化学式であれば、ａ，ｂおよびｃはａ＞ｂ＋ｃの関係を有している。リチウムを過剰に含むことにより、充電時により大きな電気容量を得ることができると共に、充電後にはリチウム複合酸化物の結晶構造中に一定量のリチウムが残り、結晶構造の安定性を保つことができるからである。

【００２１】

なお、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）は、モル比で１よりも大きく１．５よりも小さい方が好ましく、１．１よりも大きく１．５よりも小さい方がより好ましい。例えば、化４に示した化学式であれば、ａ，ｂおよびｃは１＜ａ／（ｂ＋ｃ）＜１．５の範囲内であることが好ましく、１．１＜ａ／（ｂ＋ｃ）＜１．５の範囲内であればより好ましい。この範囲内でより大きな容量を得ることができるからである。

【００２２】

このような構成を有する正極材料は、種々の方法により製造することができるが、例えば、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、三酸化二マンガン（Mn_2O_3）、水酸化ニッケル（$Ni(OH)_2$）、水酸化コバルト（$Co(OH)_2$）、硝酸アルミニウム（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）、二酸化チタン（TiO_2）、シュウ酸マグネシウム（$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$）あるいは三酸化ニホウ素（B_2O_3）などの原料を必要に応じて混合して焼成することにより製造することができる。具体的には、これらの原料を所定比で混合し、エタノールを分散媒に用いてボールミルにより混合および粉砕した後、空気中または酸素雰囲気中で焼成する。なお、原料には上述したものの他にも、各種炭酸塩，硝酸塩，蓚酸塩，リン酸塩，酸化物あるいは水酸化物を用いることができる。

【００２３】

このようにして製造される正極材料は、例えば、次のような二次電池の正極に用いられる。

【００２４】

図１は、本実施の形態に係る正極材料を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶１１内に収容された円板状の正極１２と外装カップ１３内に収容された円板状の負極１４とが、セパレータ１５を介して積層されたものである。外装缶１１および外装カップ１３の内部は液状の電解質であ

る電解液１６により満たされており、外装缶１１および外装カップ１３の周縁部は絶縁ガスケット１７を介してかしめられることにより密閉されている。

【００２５】

外装缶１１および外装カップ１３は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウムなどの金属によりそれぞれ構成されている。外装缶１１は正極１２の集電体として機能し、外装カップ１３は負極１４の集電体として機能するようになっている。

【００２６】

正極１２は、例えば、正極活物質として本実施の形態に係る正極材料を含有しており、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成されている。すなわち、この正極１２は、上述したリチウム複合酸化物を含有している。ちなみに、この正極１２は、例えば、正極材料と導電剤とバインダとを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより作製される。また、正極材料，導電剤およびバインダに加えて、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤を添加して混合することにより正極合剤を調製し、この正極合剤を乾燥させたのち圧縮成型するようにしてもよい。その際、正極材料はそのまま用いても、乾燥させて用いてもどちらでもよいが、水と接触すると反応し、正極材料としての機能が損なわれるため、充分に乾燥させることが好ましい。

【００２７】

負極１４は、例えば、リチウム金属、リチウム合金、あるいはリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料のうちのいずれか１種または２種以上を含んで構成されている。リチウムを吸蔵・離脱可能な材料としては、例えば、炭素質材料，金属化合物，ケイ素，ケイ素化合物あるいは導電性ポリマが挙げられ、これらのいずれか１種または２種以上が混合して用いられる。炭素質材料としては、黒鉛，難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などが挙げられ、金属化合物としては$SnSiO_3$あるいはSnO_2などの酸化物が挙げられ、導電性ポリマとしてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。中でも、炭素質材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。

【００２８】

ちなみに、負極１４にリチウムを吸蔵・離脱可能な材料を含む場合には、負極１４は例えばポリフッ化ビニリデンなどのバインダと共に構成される。この場合、負極１４は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な材料とバインダとを混合して負極合剤を調整したのち、得られた負極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより作製される。また、リチウムを吸蔵・離脱可能な材料およびバインダに加えて、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの溶剤を添加して混合することにより負極合剤を調整し、この負極合剤を乾燥させたのちに圧縮成型するようにしてもよい。

【００２９】

セパレータ１５は、正極１２と負極１４とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ１５は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン，ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら２種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【００３０】

電解液１６は、溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものであり、リチウム塩が電離することによりイオン伝導性を示すようになっている。リチウム塩としては、$LiPF_6$，$LiClO_4$，$LiAsF_6$，$LiBF_4$，$LiCF_3SO_3$あるいは$LiN(CF_3SO_2)_2$などが適当であり、これらのうちのいずれか１種または２種以上が混合して用いられる。

【００３１】

溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、スルホラン、１，２－ジメトキシエタン

、１，２－ジエトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン、３－メチル－１，３－ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはジプロピルカーボネートなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか１種または２種以上が混合して用いられる。

【００３２】

この二次電池は次のように作用する。

【００３３】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極１２からリチウムイオンが離脱し、電解液１６を介して負極１４に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極１４からリチウムイオンが離脱し、電解液１６を介して正極１２に吸蔵される。ここでは、正極１２が第１元素としてマンガン，ニッケルおよびコバルトからなるの群のうちの少なくとも２種を含むリチウム複合酸化物を含有しているので、大きな放電容量および高い放電電位が得られる。また、このリチウム複合酸化物は第２元素を含んでいるので、結晶構造が安定しており、充放電サイクルによる放電容量の低下が少ない。更に、このリチウム複合酸化物は過剰のリチウムを含んでいるので、充電容量が向上し、かつ大きな放電容量が得られると共に、充電後でも正極１２に一定量のリチウムが残り、リチウム複合酸化物の結晶構造の安定性がより向上し、より優れた充放電サイクル特性が得られる。

【００３４】

このように本実施の形態に係る正極材料によれば、第１元素としてマンガン，ニッケルおよびコバルトからなるの群のうちの少なくとも２種を含むリチウム複合酸化物を含有するようにしたので、大容量および高電位を得ることができると共に、良好な経済性も得ることができる。また、リチウム複合酸化物が第２元素を含むようにしたので、結晶構造を安定化させることができ、充放電サイクル特性を向上させることができる。更に、リチウム複合酸化物における第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）がモル比で１よりも大きくなるようにしたので、充電時の電気容量をより向上させることができると共に、充電後でも結晶構造中に一定量のリチウムが残り、結晶構造の安定性をより向上させることができる。

【００３５】

よって、この正極材料を用いれば、大きな放電容量、高い放電電位および優れた充放電サイクル特性を有し、かつ経済的にも優れた二次電池を得ることができる。

【００３６】

特に、第１元素としてマンガンを含むようにすれば、大容量および高電位を安価で実現することができ、第１元素として更にコバルトを含むようにすれば、より容量を大きくすることができる。

【００３７】

また、リチウム複合酸化物の組成を化４に示したように１．０＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，１．８＜ｄ＜２．５の範囲内とするようにすれば、より容量を向上させることができる。

【００３８】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【００３９】

（実施例１～４）

まず、水酸化リチウム一水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）と三酸化二マンガンと水酸化ニッケルと水酸化コバルトと硝酸アルミニウムとを、エタノールを分散媒に用いてボールミルにより十分に混合および粉砕した。その際、原料の配合モル比を、実施例１～５で表１に示したように変化させた。次いで、得られた混合物を空気中において６００℃～９００℃で１２時間焼成し、表２に示した組成を有するリチウム複合酸化物$Li_a MI_b MII_c O_2$、具体的には$Li_a Mn_{0.5} Ni_{0.2} Co_{0.2} Al_{0.1} O_2$を合成した。

【００４０】

【表１】

	配合モル比				
	$LiOH \cdot H_2O$	Mn_2O_3	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
実施例１	1.1	0.25	0.2	0.2	0.1
実施例２	1.2	0.25	0.2	0.2	0.1
実施例３	1.3	0.25	0.2	0.2	0.1
実施例４	1.4	0.25	0.2	0.2	0.1
比較例１	1.0	0.25	0.2	0.2	0.1
比較例２	1.0	0	0.8	0.2	0

【００４１】

【表２】

	$Li_aMI_bMII_cO_2$				
	第1元素 MI	第2元素 MII	a	b	c
実施例１	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.1	0.9	0.1
実施例２	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.2	0.9	0.1
実施例３	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.3	0.9	0.1
実施例４	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.4	0.9	0.1
比較例１	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.0	0.9	0.1
比較例２	$(Ni_{4/5}Co_{1/5})$	—	1.0	1.0	0

【００４２】

得られた実施例１～４のリチウム複合酸化物について、粉末Ｘ線回折パターンを測定した。Ｘ線回折装置にはリガクＲＩＮＴ２５００の回転対陰極型を用いた。なお、このＸ線回折装置は、ゴニオメータとして縦標準型半径１８５ｍｍのものを備えていると共に、Ｋβフィルタなどのフィルタは使用せず波高分析器とカウンタモノクロメータとの組み合わせによりＸ線の単色化を行い、シンチレーションカウンタにより特定Ｘ線を検出するタイプのものである。測定は、特定Ｘ線としてＣｕＫα（４０ｋＶ，１００ｍＡ）を用い、試料面に対する入射角度ＤＳおよび試料面に対する回折線のなす角度ＲＳをそれぞれ１°、入射スリットの幅ＳＳを０．１５ｍｍとし、連続スキャン（走査範囲２θ＝１０°～９０°，走査速度４°／ｍｉｎ）で反射法により行った。

【００４３】
その結果、得られた実施例１～４のリチウム複合酸化物はいずれも層状構造を有することが分かった。図２に実施例１～４の回折パターンを焼成温度７００℃の場合について代表して示す。また、図３に実施例３の回折パターンを焼成温度６５０℃，７００℃，７５０℃および８００℃の場合についてそれぞれ示す。なお、実施例１では２１°および３３°～３４°などに不純物を示すピークがわずかに見られたが、実施例２～４ではほとんど見られなかった。
【００４４】
更に、得られた実施例１～４のリチウム複合酸化物を用いて、図１に示したようなコイン型の電池を作製し、充放電特性を調べ正極材料の特性評価を行った。
【００４５】
電池の正極１２は次のようにして作製した。まず、合成したリチウム複合酸化物$Li_a MI_b MII_c O_2$を乾燥させて正極材料として６０ｍｇ秤取り、導電剤であるグラファイトおよびバインダであるポリフッ化ビニリデン（アルドリッチ＃１３００）と共に、溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドンを用いて混練し、ペースト状の正極合剤とした。なお、正極材料，グラファイトおよびポリフッ化ビニリデンの割合は、正極材料８５質量％、グラファイト１０質量％、ポリフッ化ビニリデン５質量％とした。次いで、この正極合剤をアルミニウムよりなる網状の集電体と共にペレット化し、乾燥アルゴン（Ａｒ）気流中において１００℃で１時間乾燥させ、正極１２とした。
【００４６】
負極１４には円板状に打ち抜いたリチウム金属板を用い、セパレータ１５にはポリプロピレン製の多孔質膜を用い、電解液１６にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを１：１の体積比で混合した溶媒にリチウム塩として$LiPF_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させたものを用いた。電池の大きさは、直径２０ｍｍ、高さ１．６ｍｍとした。
【００４７】
また、充放電は次のようにして行った。まず、定電流で電池電圧が４．５Ｖに達するまで定電流充電を行ったのち、４．５Ｖの定電圧で電流が０．０５ｍＡ／cm^2以下となるまで定電圧充電を行った。次いで、定電流で電池電圧が２．５Ｖに達するまで定電流放電を行った。その際、この充放電は常温（２３℃）中で行った。
【００４８】
図４に実施例３における焼成温度７００℃の場合の充放電曲線を代表して示すと共に、表３にその場合の１サイクル目における充電容量および放電容量を示す。なお、図４において実線は１サイクル目、短破線は２サイクル目、長破線は３サイクル目の充放電曲線である。
【００４９】
【表３】

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例３	250	203
比較例１	178	158
比較例２	203	178

【００５０】
また、図５に焼成温度と１サイクル目の放電容量との関係を実施例３について示し、図６にリチウムの組成ａと１サイクル目の放電容量との関係を実施例１～４の焼成温度７００

℃の場合について示し、図７に充放電サイクル数と放電容量との関係を実施例３における焼成温度７００℃の場合について示す。

【００５１】

実施例１～４に対する比較例１，２として、原料の配合モル比を表１に示したように変えたことを除き、実施例１～４と同様にして表２に示した組成を有するリチウム複合酸化物$Li_a MI_b MII_c O_2$、具体的には$LiMn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Al_{0.1}O_2$または$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$を合成した。比較例１はリチウムの組成ａを１．０とし、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１としたことを除き、実施例１～４と組成が同一のものである。比較例２はリチウムの組成ａを１．０とし、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１とすると共に、第１元素であるマンガンおよび第２元素を含まないものである。

【００５２】

比較例１，２のリチウム複合酸化物についても、実施例１～４と同様にして粉末Ｘ線回折パターンを測定した。その結果、比較例１，２のリチウム複合酸化物についても層状構造を有することが分かった。図８に比較例１の回折パターンを焼成温度６５０℃，７００℃および７５０℃の場合についてそれぞれ示し、図９に比較例２の回折パターンを焼成温度７８０℃の場合について示す。なお、比較例１では、実施例１と同様に不純物を示すピークが見られた。

【００５３】

また、比較例１，２のリチウム複合酸化物を用いて、実施例１～４と同様にしてコイン型の電池を作製し、同様にして特性評価を行った。図１０に比較例１における焼成温度７００℃の場合の充放電曲線を代表して示し、図１１に比較例２における焼成温度７８０℃の場合の充放電曲線を代表して示すと共に、表３にそれらの場合の１サイクル目における充電容量および放電容量を示す。なお、図１０および図１１における充放電曲線は１サイクル目のものである。

【００５４】

図４，図１０，図１１および表３から分かるように、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）が１．３である実施例３によれば、組成比ａ／（ｂ＋ｃ）が１．０の比較例１，２よりも、充電容量および放電容量について大きな値が得られた。すなわち、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１．０よりも大きくするようにすれば、充電容量を大きくすることができ、放電容量も大きくできることが分かった。また、比較例１では、放電末期の電圧が低かった。これは結晶構造に変化が起こったためであると考えられる。すなわち、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１．０よりも大きくするようにすれば、結晶構造の安定性を向上させることができると思われる。

【００５５】

なお、図５から分かるように、焼成温度は７００℃とした場合により大きな放電容量が得られた。

【００５６】

また、図６から分かるように、放電容量はリチウムの組成ａを大きくすると大きくなり、ａが１．３前後において極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、リチウムの組成ａを１．０＜ａ＜１．５の範囲内、更には１．１＜ａ＜１．５の範囲内とすれば、または第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１．０＜ａ／（ｂ＋ｃ）＜１．５の範囲内、更には１．１＜ａ／（ｂ＋ｃ）＜１．５の範囲内とすれば、より大きな放電容量を得られることが分かった。

【００５７】

更に、図７から分かるように、実施例３によれば、充放電を繰り返しても放電容量の劣化はほとんど見られなかった。すなわち、第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比ａ／（ｂ＋ｃ）を１．０よりも大きくするようにすれば、優れた充放電サイクル特性を得られることも分かった。

【００５８】
加えて、図４および図１１から分かるように、第１元素としてマンガンを含む実施例３の方が、マンガンを含まない比較例２よりも、高い電池電圧を得ることができた。すなわち、第１元素としてマンガンを含むようにすれば、より高い放電電圧を得られることが分かった。
【００５９】
また、実施例１～４に対する比較例３として、水酸化リチウム一水和物と三酸化二マンガンと硝酸クロム（$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）とを表４に示した配合モル比で配合し、エタノールを分散媒に用いてボールミルにより十分に混合および粉砕したのち、空気中において１０００℃で１２時間焼成することにより、第２元素としてクロム（Ｃｒ）を含むリチウム複合酸化物$LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$を合成した。
【００６０】
【表４】

	配合モル比		
	$LiOH \cdot H_2O$	Mn_2O_3	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
比較例３	1.0	0.45	0.1

【００６１】
比較例３のリチウム複合酸化物についても、実施例１～４と同様にして粉末Ｘ線回折パターンを測定した。その結果、比較例３のリチウム複合酸化物についても層状構造を有することが分かった。図１２に比較例３の回折パターンを示す。
【００６２】
また、比較例３のリチウム複合酸化物を用いて、実施例１～４と同様にしてコイン型の電池を作製し、同様にして特性評価を行った。図１３に比較例３の充放電曲線を示す。図１３において実線は１サイクル目、短破線は２サイクル目、長破線は３サイクル目、１点破線は４サイクル目、点線は５サイクル目の充放電曲線である。
【００６３】
図４および図１３から分かるように、第２元素としてアルミニウムを含む実施例３に対して、第２元素としてクロムを含む比較例３では、１サイクル目の充電容量は２５２ｍＡｈ／ｇと大きかったが、１サイクル目の放電容量は１４８ｍＡｈ／ｇと小さかった。また、充放電サイクルを繰り返すと、充電容量および放電容量が減少すると共に、放電電圧も低くなった。すなわち、第２元素としてアルミニウムを含むようにすれば結晶構造を安定化させることができるのに対して、第２元素としてクロムを含むようにしてもそのような効果は得られないことが分かった。
【００６４】
（実施例５）
原料の配合モル比を表５に示したように変えたことを除き、実施例１～４と同様にして表６に示した組成を有するリチウム複合酸化物$Li_a MI_b MII_c O_2$、具体的には$Li_{1.3}Mn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O_2$を合成した。実施例５は第１元素の組成を（$Mn_{5/9}Ni_{4/9}$）としたことを除き、実施例３と組成が同一のものである。
【００６５】
【表５】

	配合モル比				
	$LiOH \cdot H_2O$	Mn_2O_3	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
実施例５	1.3	0.25	0.4	0	0.1

【００６６】
【表６】

	$Li_aMI_bMII_cO_2$				
	第1元素 MI	第2元素 MII	a	b	c
実施例５	$(Mn_{5/9}Ni_{4/9})$	Al	1.3	0.9	0.1

【００６７】
実施例５のリチウム複合酸化物についても、実施例１～４と同様にして粉末Ｘ線回折パターンを測定した。その結果、実施例５のリチウム複合酸化物についても層状構造を有することが分かった。図１４に実施例５の回折パターンを焼成温度７５０℃の場合について代表して示す。
【００６８】
また、実施例５のリチウム複合酸化物を用いて、実施例１～４と同様にしてコイン型の電池を作製し、同様にして特性評価を行った。図１５に実施例５における焼成温度６００℃の場合の充放電曲線を代表して示すと共に、表７にその場合の１サイクル目における充電容量および放電容量を実施例３の結果と合わせて示す。
【００６９】
【表７】

	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例３	250	203
実施例５	215	175

【００７０】
図４，図１５および表７から分かるように、第１元素としてコバルトを含む実施例３の方が、コバルトを含まない実施例５よりも、充電容量および放電容量について共に大きな値を得られた。すなわち、第１元素にコバルトを更に含むようにすれば、より大きな容量を得られることが分かった。
【００７１】
なお、上記実施例では、リチウム複合酸化物の組成について一例を挙げて説明したが、上記実施の形態で説明した組成の範囲内であれば、他の組成を有するものでも同様の効果を得ることができる。
【００７２】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、リチウム複合酸化物がリチウムと、第１元素と、第２元素と、酸素とを含む場合について説明したが、更に他の元素を含んでいていもよい。

【００７３】

また、上記実施の形態および実施例では、正極材料として上述した組成のリチウム複合酸化物を含む場合について説明したが、このリチウム複合酸化物に加えて、$LiCoO_2$，$LiNiO_2$，$LiMnO_2$ あるいは $LiMn_2O_4$ などの他のリチウム複合酸化物、またはリチウム硫化物、または $LiMn_xFe_yPO_4$ などのリチウム含有リン酸塩、または高分子材料などが混合されてもよい。

【００７４】

更に、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス，イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【００７５】

加えて、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構造を有する円筒型や、ボタン型あるいは角型など他の形状を有する二次電池、または巻回構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【００７６】

更にまた、上記実施の形態および実施例では、本発明の正極材料を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【００７７】

【発明の効果】

以上説明したように請求項１に記載の正極材料によれば、第１元素としてマンガン，ニッケルおよびコバルトからなる群のうちの少なくともマンガンを含む２種のリチウム複合酸化物を含有するようにしたので、大容量および高電位を得ることができると共に、良好な経済性も得ることができる。また、リチウム複合酸化物が第２元素を含むようにしたので、結晶構造を安定化させることができ、充放電サイクル特性を向上させることができる。更に、リチウム複合酸化物における第１元素と第２元素との合計に対するリチウムの組成比（リチウム／第１元素と第２元素との合計）がモル比で１よりも大きくなるようにしたので、充電時の電気容量をより向上させることができると共に、充電後でも結晶構造中に一定量のリチウムが残り、結晶構造の安定性をより向上させることができる。

【００７８】

特に、第１元素としてマンガンを含むようにしたので、大容量および高電位を安価で実現することができる。

【００７９】

また、リチウム複合酸化物の組成を化１に示したように $1.1<a<1.5$，$0.9<b+c<1.1$，$1.8<d<2.5$ の範囲内とするようにしたので、より容量を向上させることができる。

【００８０】

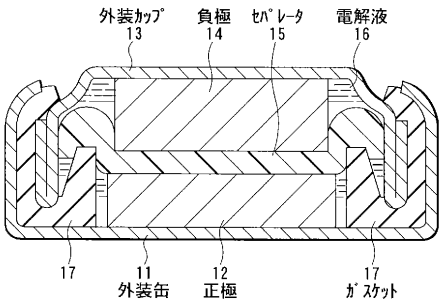
更に、請求項２記載の電池によれば、本発明の正極材料を用いるようにしたので、大きな放電容量、高い放電電位および優れた充放電サイクル特性を得ることができると共に、優れた経済性も得ることができる。

【図面の簡単な説明】

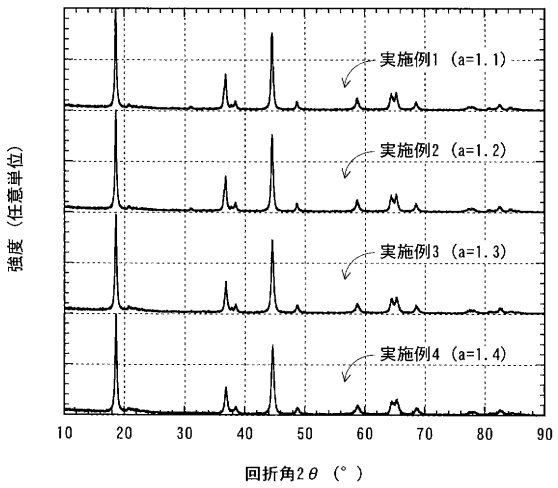
【図１】本発明の一実施の形態に係る正極材料を用いた二次電池の構成を表す断面図であ

る。
【図２】本発明の実施例１～４に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図３】本発明の実施例３に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図４】本発明の実施例３に係る充放電曲線を表す特性図である。
【図５】本発明の実施例３に係る焼成温度と放電容量との関係を表す特性図である。
【図６】本発明の実施例１～４に係るリチウムの組成と放電容量との関係を表す特性図である。
【図７】本発明の実施例３に係る充放電サイクル数と放電容量との関係を表す特性図である。
【図８】比較例１に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図９】比較例２に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図１０】比較例１に係る充放電曲線を表す特性図である。
【図１１】比較例２に係る充放電曲線を表す特性図である。
【図１２】比較例３に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図１３】比較例３に係る充放電曲線を表す特性図である。
【図１４】実施例５に係る正極材料のＸ線回折パターンを表す特性図である。
【図１５】実施例５に係る充放電曲線を表す特性図である。
【符号の説明】
１１…外装缶、１２…正極、１３…外装カップ、１４…負極、１５…セパレータ、１６…電解液、１７…ガスケット

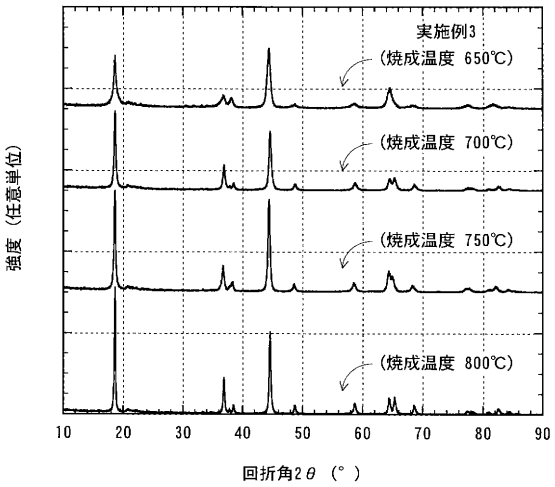
【図１】



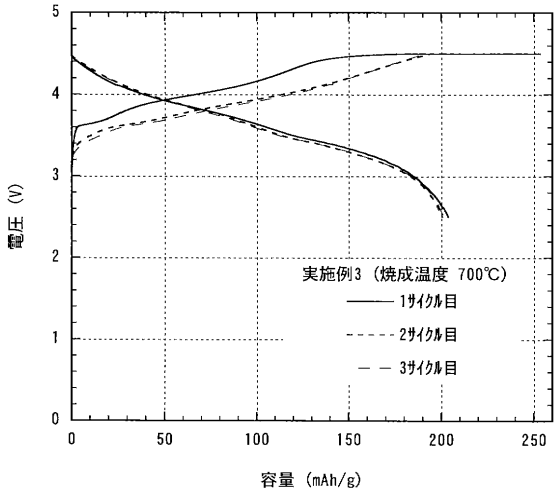
【図２】



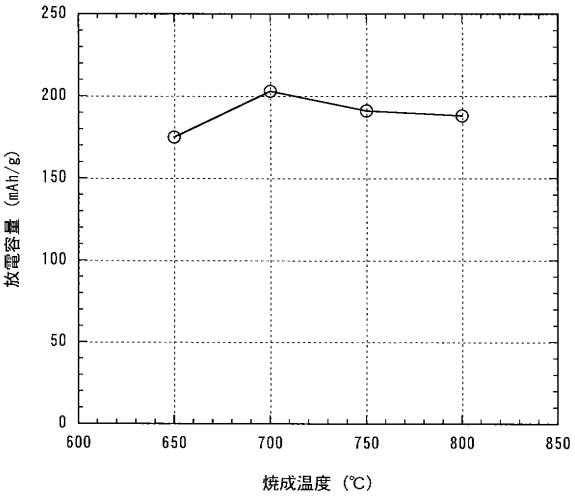
【図３】


実施例3
(焼成温度 650℃)
(焼成温度 700℃)
(焼成温度 750℃)
(焼成温度 800℃)
強度（任意単位）
10 20 30 40 50 60 70 80 90
回折角2θ（°）

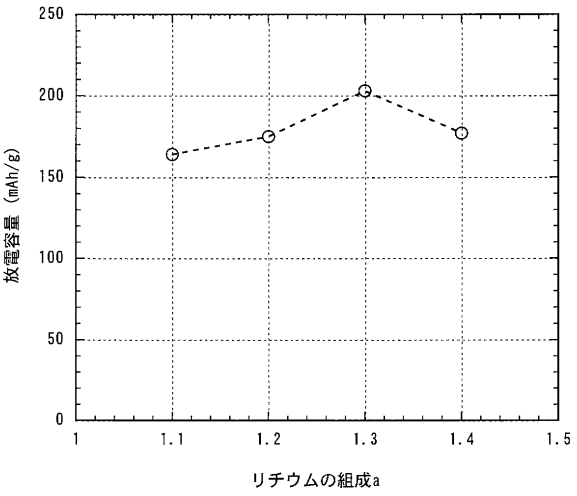
【図４】


実施例3（焼成温度 700℃）
1ｻｲｸﾙ目
2ｻｲｸﾙ目
3ｻｲｸﾙ目
電圧（V）
0 1 2 3 4 5
0 50 100 150 200 250
容量（mAh/g）

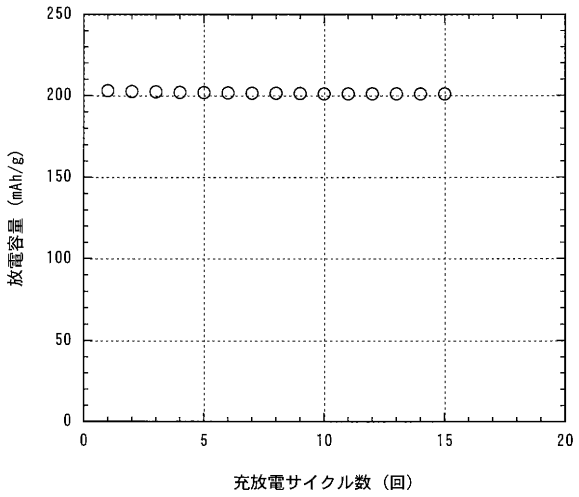
【図５】


放電容量（mAh/g）
0 50 100 150 200 250
600 650 700 750 800 850
焼成温度（℃）

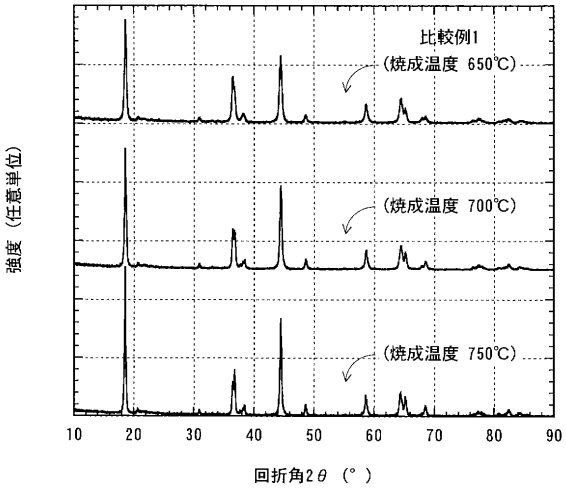
【図６】


放電容量（mAh/g）
0 50 100 150 200 250
1 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5
リチウムの組成a

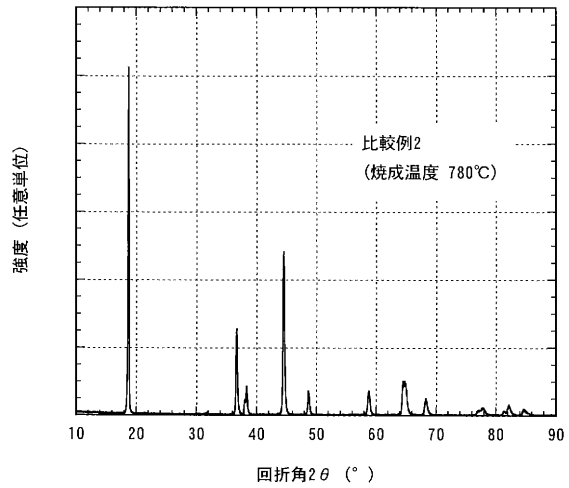
【図７】


250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
放電容量（mAh/g）
充放電サイクル数（回）

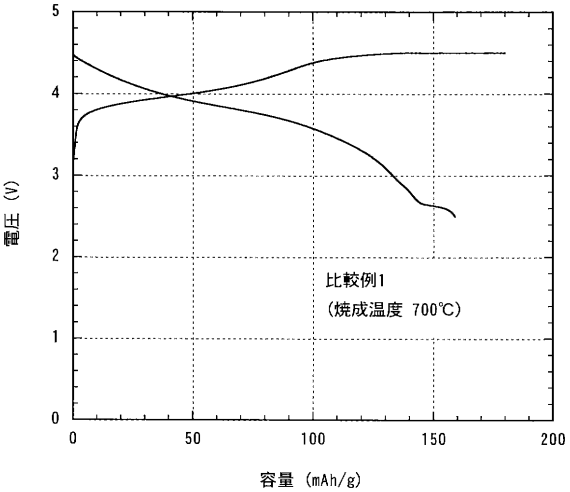
【図８】


比較例1
（焼成温度 650℃）
（焼成温度 700℃）
（焼成温度 750℃）
10
20
30
40
50
60
70
80
90
強度（任意単位）
回折角2θ（°）

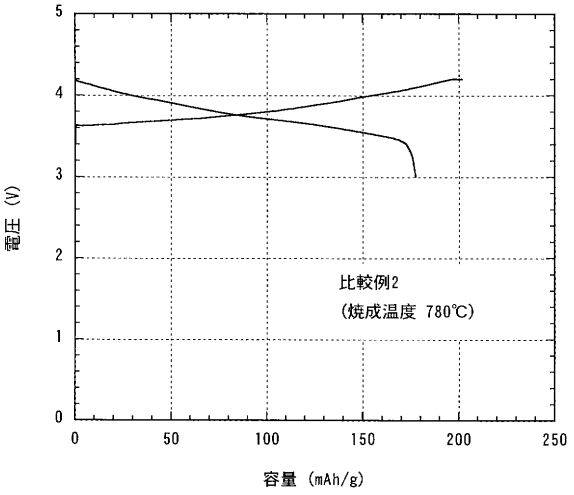
【図９】


比較例2
（焼成温度 780℃）
10
20
30
40
50
60
70
80
90
強度（任意単位）
回折角2θ（°）

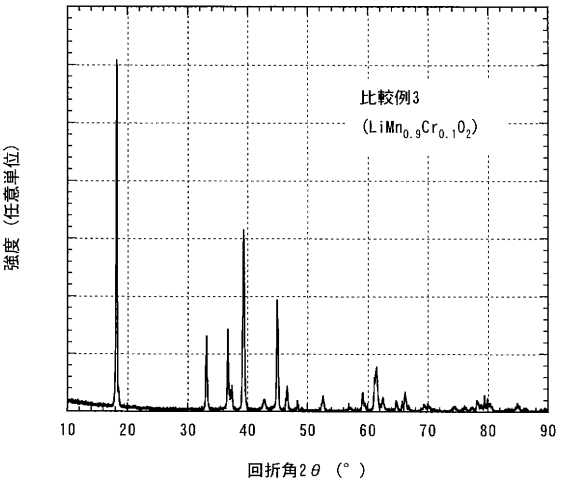
【図１０】


5
4
3
2
1
0
0
50
100
150
200
電圧（V）
比較例1
（焼成温度 700℃）
容量（mAh/g）

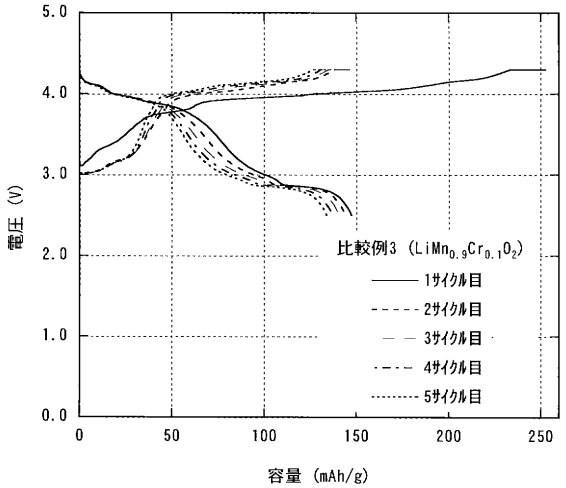
【図１１】



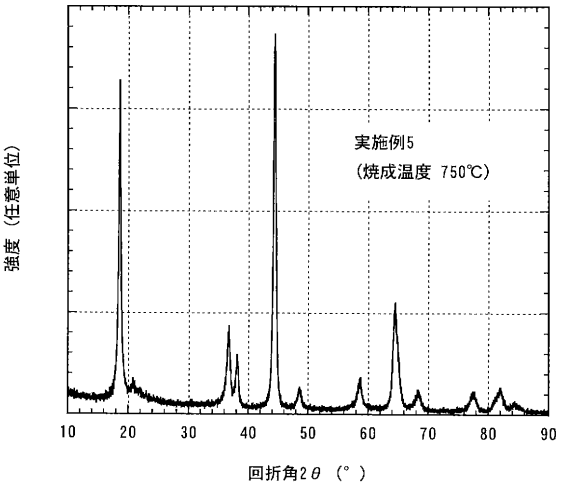
【図１２】



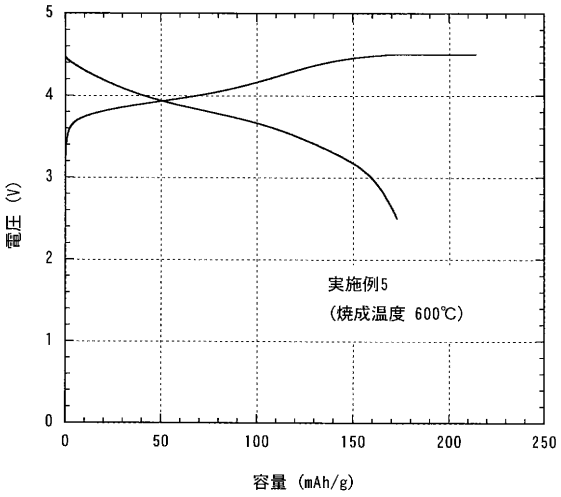
【図１３】



【図１４】



【図１５】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０７８００７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０７８００９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４８７２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１５８１９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２９４１００（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３１５５０２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４０２３０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１６４３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４０２２９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０１６５７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０７８００６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１２４２６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２２２６４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１２４２５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１３５３１４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２３１４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/58
C01G 45/00
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40