

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5563237号
(P5563237)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/505 (2010. 01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010. 01)	HO 1 M 4/525
CO 1 G 53/00 (2006. 01)	CO 1 G 53/00 A

請求項の数 2 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-113068 (P2009-113068)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成21年5月7日 (2009. 5. 7)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(62) 分割の表示	特願2002-586424 (P2002-586424)		ズ カンパニー
原出願日	平成14年3月11日 (2002. 3. 11)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(65) 公開番号	特開2009-187959 (P2009-187959A)		-3427, セント ポール, ポスト オ
(43) 公開日	平成21年8月20日 (2009. 8. 20)		フィス ボックス 33427, スリーエ
審査請求日	平成21年6月5日 (2009. 6. 5)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	09/845, 178		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成13年4月27日 (2001. 4. 27)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用の改善されたカソード材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $\text{Li} [\text{Li}_{(1-2y)/3} \text{Ni}_y \text{Mn}_{(2-y)/3}] \text{O}_2$ 又は $\text{Li} [\text{Ni}_y \text{Co}_{(1-2y)} \text{Mn}_y] \text{O}_2$ (式中、 $0.083 < y < 0.5$ である) により表されるリチウムイオン電池用カソード材料であって、

該カソード材料が、リチウムイオン電池に混入されかつ 40 mA/g の放電電流を用いて 30 および 130 mAh/g の最終容量で 100 回の全充電 - 放電サイクルにかけられる時にスピネル結晶構造に相転移しない O_3 結晶構造を有する単一相であり、かつ

少なくとも 200 mAh/g の可逆容量、 $14.20 \sim 14.30$ の c 軸格子定数、および / 又は、 185 を上回る示差走査熱量測定 (DSC) の間に最初の発熱ピークが生じる温度に相当する開始温度を有していることを特徴とする、カソード材料。

【請求項 2】

アノード、および請求項 1 に記載のカソード材料を含むリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用のカソードとして有用なカソード材料の作製に関する。なお、本明細書では、「カソード材料」のことを「カソード組成物」とも呼ぶこととする。

【背景技術】

10

20

【 0 0 0 2 】

リチウムイオン電池は典型的には、アノード、電解質、およびリチウム - 遷移金属酸化物の形でリチウムを含有するカソードを備える。用いられた遷移金属酸化物の例には、二酸化コバルト、二酸化ニッケル、および二酸化マンガンなどがある。しかしながら、これらの材料の何れも、充電 - 放電サイクルの反復後に高い初期容量、高い熱安定性および十分な容量の維持の最適な組合せを示さない。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 3 】

一般に、本発明は、式 $Li [M^{1(1-x)} Mn_x] O_2$ を有し、式中、 $0 < x < 1$ であり、 M^1 が 1 つ以上の金属元素を表すが、ただし、 M^1 はクロム以外の金属元素であるリチウムイオン電池用カソード組成物を特徴とする。この組成物は、リチウムイオン電池に混入されかつ 30 mA/g の放電電流を用いて 30 および 130 mAh/g の最終容量で 100 回の全充電 - 放電サイクルにかけられる時にスピネル結晶構造に相転移しない O_3 結晶構造を有する単一相の形状である。本発明はまた、アノードおよび電解質と組み合わせて、これらのカソード組成物を混入したリチウムイオン電池を特徴とする。

10

【 0 0 0 4 】

1 態様において、前式中、 $x = (2 - y) / 3$ であり、 $M^{1(1-x)}$ が式 $Li_{(1-2y)/3} M_y^{2y}$ を有し、その際 $0 < y < 0.5$ (好ましくは、 $0.083 < y < 0.5$ 、およびより好ましくは $0.167 < y < 0.5$) であり、 M^2 が 1 つ以上の金属元素を表すが、ただし、 M^2 はクロム以外の金属元素である。得られたカソード組成物は、式 $Li [Li_{(1-2y)/3} M_y^{2y} Mn_{(2-y)/3}] O_2$ を有する。

20

【 0 0 0 5 】

第 2 の態様において、前式中、 $x = (2 - 2y) / 3$ であり、 $M^{1(1-x)}$ が式 $Li_{(1-y)/3} M_y^{3y}$ を有し、その際 $0 < y < 0.5$ (好ましくは、 $0.083 < y < 0.5$ 、およびより好ましくは $0.167 < y < 0.5$) であり、 M^3 が 1 つ以上の金属元素を表すが、ただし、 M^3 はクロム以外の金属元素である。得られたカソード組成物は、式 $Li [Li_{(1-y)/3} M_y^{3y} Mn_{(2-2y)/3}] O_2$ を有する。

【 0 0 0 6 】

第 3 の態様において、前式中、 $x = y$ であり、 $M^{1(1-x)}$ が式 $M_y^4 M_{1-2y}^5$ を有し、その際 $0 < y < 0.5$ (好ましくは、 $0.083 < y < 0.5$ 、およびより好ましくは $0.167 < y < 0.5$)、 M^4 がクロム以外の金属元素であり、 M^5 が M^4 とは異なっているクロム以外の金属元素である。得られたカソード組成物は、式 $Li [M_y^4 M_{1-2y}^5 Mn_y] O_2$ を有する。本発明は、充電 - 放電サイクルの反復後の高い初期容量および十分な容量の保持を示す、カソード組成物、およびこれらの組成物を混入したリチウムイオン電池を提供する。更に、前記カソード組成物は、高温で酷使する間に相当量の熱を発生せず、それによって電池の安全性を改善する。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の 1 つ以上の態様の詳細な内容を添付した図面に示し、以下で説明する。本発明の他の特徴、目的および利点は、説明および図面から、および特許請求の範囲から明らかであろう。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 図 1 は、様々な電極組成物を試験するために用いた電気化学電池の分解斜視図である。

【 図 2 a - e 】 図 2 a ~ 図 2 e は、 $4.4 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$ でサイクルにかけられた実施例 1 および実施例 3 ~ 6 に記載した試料についての電圧対容量および容量対サイクル数のプロットである。

【 図 3 a - e 】 図 3 a ~ 図 3 e は、 $4.8 \text{ V} \sim 2.0 \text{ V}$ でサイクルにかけられた実施例 1 および実施例 3 ~ 6 に記載した試料についての電圧対容量および容量対サイクル数のプロ

50

ットである。

【図 4 a - d】図 4 a ~ 図 4 d は、実施例 3 および実施例 7 ~ 9 に記載した試料についての X 線回折図形である。

【図 5 a - d】図 5 a ~ 図 5 d は、実施例 5 および実施例 10 ~ 12 に記載した試料についての X 線回折図形である。

【図 6 a - d】図 6 a ~ 図 6 d は、実施例 6 および実施例 16 ~ 18 に記載した試料についての X 線回折図形である。

【図 7 a - d】図 7 a ~ 図 7 d は、4.4 V ~ 3.0 V でサイクルにかけられた実施例 6 および実施例 16 ~ 18 に記載した試料についての電圧対容量および容量対サイクル数のプロットである。

10

【図 8 a - d】図 8 a ~ 図 8 d は、4.8 V ~ 2.0 V でサイクルにかけられた実施例 6 および実施例 16 ~ 18 に記載した試料についての電圧対容量および容量対サイクル数のプロットである。

【図 9 a - b】図 9 a 及び図 9 b は、実施例 19 および 20 に記載した試料についての電圧対容量のプロットである。

【図 10】図 10 は、4.4 V ~ 2.5 V でサイクルにかけられた実施例 19 に記載した試料についての容量対サイクル数のプロットである。

【図 11】図 11 は、4.4 V ~ 2.5 V でサイクルにかけられた実施例 20 に記載した試料についての容量対サイクル数のプロットである。

【図 12】図 12 は、30 および 55 の両方で 4.4 V ~ 3.0 V でサイクルにかけられた実施例 1 に記載した試料についての容量対サイクル数のプロットである。

20

【図 13】図 13 は、2.5 V のカットオフまで 30 で測定された実施例 1 に記載した試料についての容量対放電電流密度のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

カソード組成物は、上記の、発明の開示に示した式を有する。M¹ ~ M⁵ について、式自体、並びに特定の金属元素、およびそれらの組合せの選択は、本発明者らが発見した特定の基準がカソード性能を最大にするために有用であることを示す。第 1 に、カソード組成物は好ましくは、リチウム - 酸素 - 金属 - 酸素 - リチウムの配列に略配置された層を特徴とする O3 結晶構造を採択する。この結晶構造は、カソード組成物が、リチウムイオン電池に混入されて 30 mA / g の放電電流を用いて 30 および 130 mAh / g の最終容量で 100 回の全充電 - 放電サイクルにかけられる時に維持され、これらの条件下でスピネルタイプ結晶構造に変化しない。更に、リチウム層の急速な拡散、従って電池の性能を最大にするために、リチウム層中の金属元素の存在を最小にするのが好ましい。金属元素の少なくとも 1 つが、電池に混入される電解質の電気化学的な期間内に酸化可能であることが更に好ましい。

30

【0010】

カソード組成物は、ジェット微粉碎によってあるいは金属元素の前駆物質（例えば、水酸化物、硝酸塩など）を配合し、その後、加熱してカソード組成物を生成することによって合成されてもよい。加熱は好ましくは、少なくとも約 600、より好ましくは少なくとも 800 の温度の空気中で行われる。一般に、高温は、増大された結晶化度を有する材料につながるため、好ましい。空気中で加熱プロセスを行うことができるのは、不活性雰囲気を維持する必要およびそれに伴った経費を取り除くため、望ましい。したがって、特定の金属元素が、それらが所望の合成温度の空気中で適切な酸化状態を示すように選択される。逆に、合成温度が、特定の金属元素がその温度の空気中に所望の酸化状態で存在するように調節されてもよい。一般に、カソード組成物中に含有するための適切な金属元素の実施例には、Ni、Co、Fe、Cu、Li、Zn、V、およびそれらの組合せ、などがある。特に好ましいカソード組成物は、以下の式：

40

$\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 、

$\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$ 、および

50

$\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 、
を有するカソード組成物である。

【0011】

カソード組成物が、アノードおよび電解質と組み合わせられ、リチウムイオン電池を形成する。適切なアノードの例には、リチウム金属、黒鉛の他、例えば、ターナー (Turner) の、「リチウム電池のための電極」(“Electrode for a Lithium Battery”)と題された米国特許第6,203,944号明細書、およびターナーの、「電極材料と組成物」(“Electrode Material and Compositions”)と題されたWO第00/03444号に記載されたタイプの、リチウム合金組成物、などがある。電解質は液体あるいは固体であってもよい。固体電解質の例には、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素含有コポリマー、およびそれらの組合せなどのポリマー電解質がある。

10

【0012】

液体電解質の例には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、およびそれらの組合せなどがある。電解質は、リチウム電解質塩で提供される。適切な塩の例には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、および LiClO_4 などがある。本発明は、以下の実施例によって更に記載される。

【実施例】

【0013】

電気化学電池の作製

20

電極を以下のように作製した。約21重量%の活性カソード材料(下記のように作製した)、5.3重量%の「キナルフレックス」(Kynar Flex)2801(アトケム (Atocchem) 製のビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー)、8.4重量%のジブチルフタレート、2.1重量%のスーパーSカーボンブラック(ベルギーのMMMカーボン (MMM Carbon) 製)、および63.2重量%アセトンを、ジルコニアビード(直径8mm)が添加された混合ガラス瓶内で1~2時間、機械的に振とうし、均一なスラリーを形成した。次に、スラリーを、ノッチ-バースプレッタを用いてガラスプレート上に薄い層(厚さ約150マイクロメートル)に広げた。アセトンを蒸発させた後、得られた膜をガラスから剥離し、直径1.3cmの円形電極を電極パンチを用いて膜から打ち抜き、その後、電極を約10分、ジエチルエーテルに浸漬し、ジブチルフタレートを除去し、電極に細孔を形成した。エーテルのすすぎ洗いを、2回繰り返した。次に、電極を一晩、90℃で乾燥させた。乾燥時間の終結時に、円形電極を秤量し、活性質量(円形電極の全重量を、活性カソード材料で構成された電極重量の率で乗じた値)を求めた。典型的には、電極は、74重量%の活性材料を含有した。次に、電極を、電気化学電池を構成するアルゴン充填グローブボックス中に入れた。

30

【0014】

電気化学電池10の分解斜視図を図1に示す。ステンレス鋼キャップ24および特殊耐酸化性ケース26が電池を含有し、それぞれ、負および正の端子の働きをする。カソード12は、上記したように作製した電極であった。アノード14は、125マイクロメートルの厚さを有するリチウム箔であった。アノードはまた、参照電極として機能した。電池はスペーサープレート18(304ステンレス鋼)および円板ばね16(軟鋼)を備えた、2325コイン-電池ハードウェアを特徴とした。円板ばねは、電池が閉じられるまでクランプされた時に約15パールの圧力が電池電極の各々に適用されるように、選択される。セパレータ20は、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートの30:70容積比の混合物(三菱化学)中に溶解した LiPF_6 の1M溶液で湿潤された、セルガード (Celgard) #2502の微孔性ポリプロピレン膜(ヘキスト・セラニーズ (Hoechst-Celanesse))であった。ガasket 27をシールとして用い、2つの端子を隔てた。

40

【0015】

元素分析

50

各試料の約 0.02 g を、50 mL のガラスクラス A 容積フラスコ中に微量天秤で (1 μg まで) 秤量した。次に、2 mL の塩酸および 1 mL の硝酸を添加して塩を形成した。塩が溶解すると、溶液を 50 mL に脱イオン水で希釈し、溶液を振とうして混合した。この溶液を更に 10 回、希釈した。次に、5 mL のアリコートガラスクラス A 容積ピペットで除去し、4 % の HCl および 2 % の硝酸でガラスクラス A 容積フラスコ内で 50 mL に希釈した。

【0016】

希釈溶液を、4 % の HCl / 2 % の HNO₃ 中で 0、1、3、10、20 ppm の Co、Ni、Mn、Li、および Na の標準液を用いて「ジャレルアッシュ」(Jarrell - Ash) 61E ICP で分析した。各元素の 5 ppm の標準液を用いてキャリブレーションの安定性をモニタした。すべての標準液を、認証原液からクラス A 容積ガラス製品を用いて作製した。元素を分析する前に、ICP のインジェクター管を清浄にして、何れの堆積物をも除去した。すべての元素の校正曲線は、0.9999 を超える r^2 値を示した。分析結果を、重量パーセントの単位で測定した。次に、これらの値を原子百分率に変換し、次いで最後に、酸素含有量が 2 の化学量論に正規化された化学量論に変換した。

【0017】

実施例 1 ~ 6

実施例 1 は、0.1 モルの $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 、 $y = 0.416$ 、の合成について記載する。

【0018】

12.223 g の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (アルドリッチケミカルカンパニー (Aldrich Chemical Co.)) および 13.307 g の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (アルドリッチケミカルカンパニー) を、蒸留水 30 mL 中に溶解し、遷移金属溶液を形成した。別個のビーカーに、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FMC コーポレーション (FMC Corp.)) を 9.575 g、蒸留水 200 mL 中に溶解した。攪拌する間に、遷移金属溶液を、約 3 時間にわたって、水酸化リチウム溶液にビュレットを用いて滴下した。これは、Ni-Mn 水酸化物の共沈および (溶解した) LiNO_3 の形成をもたらした。沈殿物を濾過によって回収し、真空濾過を用いて繰り返し洗浄した。次に、それを 180 °C に設定した箱形炉内に置いて乾燥させ、その後、それに、オートグライNDER 内で 4.445 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を混合し、各々 2 g の重量の、多数のペレットにプレスした。

【0019】

ペレットを 3 時間、480 °C の空气中で加熱し、その後に、それらを室温に急冷し、混ぜ合わせ、再び粉末に微粉碎した。新しいペレットをプレスし、3 時間、900 °C の空气中で加熱した。加熱工程の終結時に、ペレットを室温に急冷し、再び粉末に微粉碎してカソード材料をもたらした。

【0020】

カソード材料の元素分析は、組成物が以下の化学量論、すなわち $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.393}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ を有し、それは、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ のターゲットの化学量論とほぼ一致していることを示した。実施例 2 ~ 6 を同様に作製したが、ただし、反応体の相対的な量を調節して、 $y = 0.083$ (実施例 2)、0.166 (実施例 3)、0.25 (実施例 4)、0.333 (実施例 5)、および 0.5 (実施例 6) である試料をもたらした。実施例 5 のカソード材料の元素分析は、組成物が以下の化学量論、すなわち、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.314}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ を有し、それは、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ のターゲットの化学量論とほぼ一致していることを示した。

【0021】

各試料の粉末 X 線回折図形を、銅ターゲットエックス線管および回折ビームモノクロメーターを備えた「シーメンス」(Siemens) D5000 回折計を用いて集めた。データを、10 度および 130 度の散乱角の間で集めた。

【0022】

10

20

30

40

50

(a) C. J. ハワード (C. J. Howard) および R. J. ヒル (R. J. Hill) 著、オーストラリア原子力委員会報告書 No. M112 (1986 年)、および (b) D. B. ワイルズ (D. B. Wiles) および R. A. ヤング (R. A. Young) 著、J. Appl. Cryst., 14: 149 ~ 151 (1981 年) に記載されているように、各試料の結晶構造を、X 線回折データに基づいて確定した。格子定数を、リートベルド (Rietveld) 精製を用いて確定した。各試料の格子定数を第 1 表に記載する。各試料の結晶構造を、O3 結晶構造タイプによって十分に記載することができる。電気化学電池を、実施例 1 および実施例 3 ~ 6 の材料をカソードとして用いて上記した手順によって構成した。モリエネルギー社 (Moli Energy Ltd.) (カナダ、B. C.、メープルリッジ) によって販売されているコンピュータ制御放電設備、および活性材料の 10 mA/g の電流を用いて 30 で、各電池を 4.4 V ~ 3.0 V で充電および放電した。図 3 は、各電池について電圧対容量および容量対サイクル数のプロットである。可逆および不可逆容量を確定し、第 1 表に記載する。各試料は、少なくとも 15 サイクルについてすぐれた可逆性およびすぐれた容量保持を示した。

【0023】

電気化学電池の第 2 のセットを、実施例 1 および実施例 3 ~ 6 の材料を用いて構成し、上記したようにサイクルにかけたが、ただし、活性材料の 5 mA/g の電流を用いて電池を 4.8 V ~ 2.0 V で充電および放電した。図 3 は、各電池について電圧対容量および容量対サイクル数のプロットである。可逆および不可逆容量を確定し、第 1 表に記載する。各試料は十分に機能した。実施例 3 および 4 は大きな不可逆容量を示すが、依然として、200 mAh/g について安定した可逆容量を提供する。試料 1、5 および 6 が 30 mAh/g より小さい不可逆容量および 200 mAh/g より大きい可逆容量を示す。特に、実施例 1 は、約 15 mAh/g だけの不可逆容量および約 230 mAh/g の可逆容量を示す。

【0024】

【表 1】

第 1 表

実施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0 ~ 4.4V	不可逆 容量 mAh/g 3.0 ~ 4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0 ~ 4.8V	不可逆 容量 mAh/g 2.0 ~ 4.8V
1	0.416	900	2.8793	14.2871	160	10	230	15
2	0.083	900	2.8499	14.2386	*	*	*	*
3	0.166	900	2.8589	14.2427	82	10	230	120
4	0.25	900	2.8673	14.258	117	12	250	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	142	10	240	25
6	0.5	900	2.8900	14.2971	140	10	200	25

【0025】

「HTT」は熱処理の温度を指し、「a」および「c」が格子定数を示す。星印は、「試験しなかった」ことを意味する。別の電気化学電池を、実施例 1 の材料を用いて組み立て、30 mA/g の電流を用いて 3.0 V ~ 4.4 V でサイクルにかけた。30 で集め

られたサイクルもあるが、55 で集められた他のサイクルもある。結果を図12に記載する。材料の容量は、長時間のサイクル後の55 でも維持され、材料が長時間のサイクル後に相分離を示さなかったことを示した。

【0026】

別の電気化学電池を、実施例1の材料を用いて組み立て、材料の速度能力を試験するために用いた。データを、2.0Vのカットオフまで30 で集めた。結果を図13に示す。結果は、材料の容量が400mAもの放電電流まで維持されたことを示す。

【0027】

実施例7～9

実施例7～9を、実施例1～6に記載した手順によって作製したが($y = 0.166$)、ただし、試料を、900ではなく、600(実施例7)、700(実施例8)、および800(実施例9)で加熱した。各試料のX線回折パターンを集め、900で作製した実施例3のX線回折図形とともに図3に示す。格子定数もまた確定し、実施例3のデータとともに、第2表に示す。データは、加熱温度が増大するとき、回折図形のピーク幅が、より狭くなることを示し、結晶化度の増大を示す。全てのピークを、03結晶構造に基づいて理解することができる。

【0028】

【表2】

第2表

実施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
7	0.166	600	2.8653	14.1739
8	0.166	700	2.8614	14.2076
9	0.166	800	2.8597	14.2289
3	0.166	900	2.8589	14.2427

【0029】

「HTT」は、熱処理の温度を示し、「a」および「c」は格子定数を表す。

【0030】

実施例10～12

実施例10～12を、実施例1～6に記載した手順によって作製したが($y = 0.333$)、ただし、試料を、900ではなく、600(実施例10)、700(実施例11)、および800(実施例12)で加熱した。各試料のX線回折パターンを集め、900で作製した実施例5のX線回折図形とともに図4に示す。格子定数もまた確定し、実施例5のためのデータとともに第3表に示す。データは、加熱温度が増大するとき、回折図形のピーク幅が、より狭くなることを示し、結晶化度の増大を示す。全てのピークを、03結晶構造に基づいて理解することができる。

【0031】

電気化学電池を、実施例10および12の材料をカソードとして用いて構成し、上記したようにサイクルにかけた。可逆および不可逆容量もまた、実施例5のデータとともに第3表に記載する。すべての試料が十分に機能した。

【0032】

【表 3】

第 3 表

実施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0~ 4.4V	不可逆容量 mAh/g 3.0~ 4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0~ 4.8V	不可逆容量 mAh/g 2.0~ 4.8V
10	0.333	600	2.8800	14.2389	110	50	210	65
11	0.333	700	2.8761	14.2569	*	*	*	*
12	0.333	800	2.8714	14.2644	120	20	230	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	160	10	230	15

【0033】

「HTT」は、熱処理の温度を指し、「a」および「c」は格子定数を表す。星印は、「試験しなかった」ことを意味する。

【0034】

実施例 13 ~ 15

実施例 13 ~ 15 を、実施例 1 ~ 6 に記載した手順によって作製したが ($y = 0.416$)、ただし、試料を、900 ではなく、600 (実施例 13)、700 (実施例 14)、および 800 (実施例 15) で加熱した。格子定数もまた各試料について確定し、実施例 1 のデータとともに ($y = 0.416$ 、900) 第 4 表に示す。これらの試料はまた、O3 結晶構造を示した。

【0035】

【表 4】

第 4 表

実施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
13	0.416	600	2.8829	14.2609
14	0.416	700	2.8824	14.2720
15	0.416	800	2.8824	14.2808
1	0.416	900	2.8793	14.2781

【 0 0 3 6 】

「HTT」は、熱処理の温度を指し、「a」および「c」は格子定数を表す。

【 0 0 3 7 】

実施例 1 6 ~ 1 8

実施例 1 6 ~ 1 8 を、実施例 1 ~ 6 に記載した手順によって作製したが ($y = 0.5$)、ただし、試料を、900 ではなく、600 (実施例 1 6)、700 (実施例 1 7)、および 800 (実施例 1 8) で加熱した。各試料の X 線回折パターンを集め、900 で作製した実施例 6 の X 線回折図形とともに図 6 に示す。格子定数もまた確定し、実施例 6 のデータとともに、第 5 表に示す。データは、加熱温度が増大するとき、回折図形のピーク幅が、より狭くなることを示し、結晶化度の増大を示す。全てのピークを、03 結晶構造に基づいて理解することができる。

10

【 0 0 3 8 】

電気化学電池を、実施例 1 6 ~ 1 8 の材料をカソードとして用いて構成し、上に記載したようにサイクルにかけた。可逆および不可逆容量はまた、実施例 6 のデータとともに第 5 表に記載する。更に、図 7 は、4.4 V ~ 3.0 V でサイクルにかけられる時の、各電池の、並びに実施例 6 を用いて構成された電池の電圧対容量および容量対サイクル数を記載する。図 8 は、4.8 V ~ 2.0 V でサイクルにかけられる時の、各電池の、並びに実施例 6 を用いて構成された電池の電圧対容量および容量対サイクル数を記載する。すべての試料が十分に機能し、より高温で作製された試料が最も良い容量の保持および最も低い不可逆容量を示した。

20

【 0 0 3 9 】

【表 5】

第 5 表

実施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0~ 4.4V	不可逆 容量 mAh/g 3.0~ 4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0~ 4.8V	不可逆 容量 mAh/g 2.0~ 4.8V
16	0.5	600	2.8926	14.298	120	60	200	50
17	0.5	700	2.8914	14.2842	140	20	210	25
18	0.5	800	2.8889	14.2812	145	15	210	20
6	0.5	900	2.8899	14.2964	140	10	200	25

30

【 0 0 4 0 】

「HTT」は熱処理の温度を示し、「a」および「c」は格子定数を表す。

40

【 0 0 4 1 】

実施例 1 9 ~ 2 0

実施例 1 9 は、0.1 モルの $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 、 $y = 0.375$ 、の調製について記載する。実施例 1 ~ 6 に記載した手順に従ったが、ただし、以下の反応体、すなわち、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 10.918 g、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 9.420 g および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 7.280 g、を用いた。更に、乾燥した遷移金属水酸化物を、4.195 g の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と混合した。格子定数を測定し、確定すると、 $a = 2.870$ および $c = 14.263$ であった。材料の元素分析は、組成物が以下の化学量論、すなわち $\text{Li}_{1.04}[\text{Ni}_{0.368}\text{Co}_{0.263}\text{Mn}_{0.38}]\text{O}_2$ 、を有

50

することを明らかにしたが、それは、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}]\text{O}_2$ のターゲット化学量論とほぼ一致している。

【0042】

実施例20を同様に作製したが、ただし、成分の相対量を、 $y = 0.25$ となるように調節した。格子定数を測定し、確定すると、 $a = 2.8508$ および $c = 14.206 \text{ \AA}$ であった。材料の元素分析は、組成物が以下の化学量論： $\text{Li}_{1.03}[\text{Ni}_{0.243}\text{Co}_{0.517}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ を有することを明らかにしたが、それは、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ のターゲット化学量論とほぼ一致している。

【0043】

電気化学電池を、実施例19～20の材料をカソードとして用いて構成し、上に記載したようにサイクルにかけた。図9は、 $2.5 \text{ V} \sim 4.8 \text{ V}$ でサイクルにかけられる時の、各電池についての電圧対容量を記載する。両方の試料が、十分に機能した。電気化学電池の第2のセットを、実施例19～20の材料を用いて構成し、 40 mA/g の電流を用いて $2.5 \text{ V} \sim 4.4 \text{ V}$ で上に記載したようにサイクルにかけた。結果を図10および図11に示す。実施例19の場合（図10）、データを30 および55 の両方で集めたのに対して、実施例20の場合（図11）、データを30 だけで集めた。両方の試料が、十分に機能した。

【0044】

実施例19のカソード材料を更に、示差走査熱量測定（DSC）を用いて分析した。試料電池は、長さ 8.8 mm 片に切り分けられた、 0.015 mm の壁厚を有する外径 3.14 mm のタイプ304ステンレス鋼継目なし管（マサチューセッツ州、メドウェイ（Medway, MA）のマイクログループ（Micro Group））であった。電池を清浄にし、その後一方の端部を扁平にした。次に、扁平にされた端部を、スナップスタートII高周波ARCスタータを備えたミラーマックススター（Miller Maxstar）91ARCウェルダを用いてティグ溶接（tungsten inert gas welding）によって、閉じるまで溶接した。

【0045】

扁平にされた端部がシールされると、管を、上記した手順を用いて 4.2 V まで充電された2325コイン電池からとられた実施例19のカソード材料 2 mg を有する、アルゴン充填グローブボックス内に装填した。電解質をカソード試料から除去しなかった。試料を装填した後、管をクリンプし、閉じるまで溶接した。

【0046】

DSC測定を、TAインストルメント DSC 910計測器を用いて行った。DSC掃引速度は、 $2 / \text{分}$ であった。開始温度および発生させられた総熱量の両方を記載した。開始温度は、最初の主発熱ピークが生じる温度に相当する。結果を第6表に示す。比較のために、 LiNiO_2 および LiCoO_2 を用いて作製したカソードからのデータが、同様に含まれる。結果は、実施例19の材料を用いて作製したカソードが、より高い開始温度を示し、 LiNiO_2 および LiCoO_2 を用いて作製されたカソードより少ない熱を発生させたことを示す。

【0047】

【表 6】

第6表		
材料	開始温度 (°C)	総熱量 (J/g)
実施例 19	290	404
LiNiO_2	180	1369
LiCoO_2	185	701

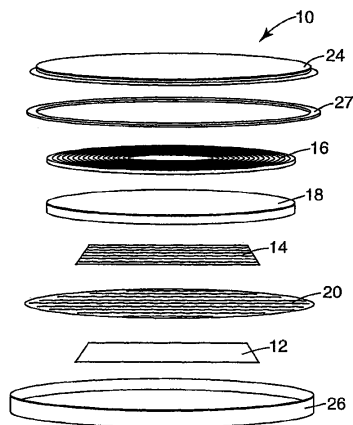
10

【0048】

本発明の多数の実施態様を記載した。それにもかかわらず、本発明の精神および範囲から外れることなく、様々な改良を行うことができることは理解されよう。したがって、他の実施態様が、特許請求の範囲の範囲内にある。

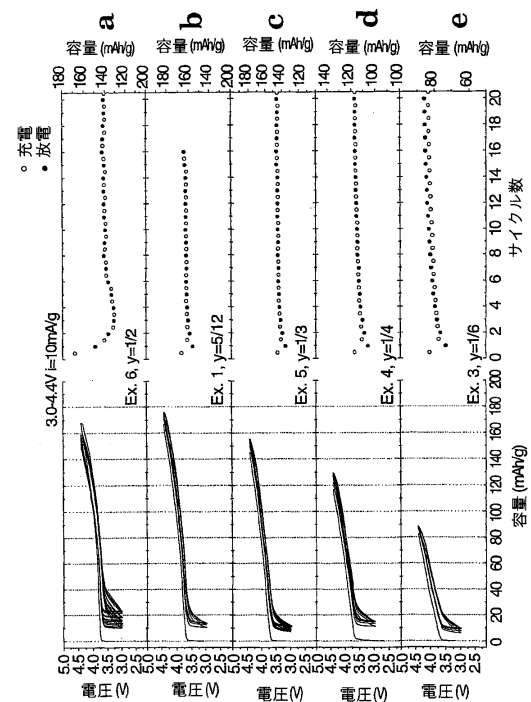
【図 1】

図1



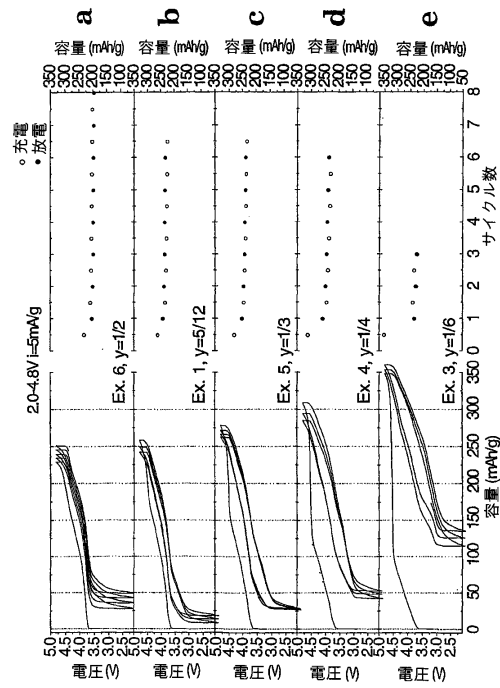
【図 2 a - e】

図2a-e



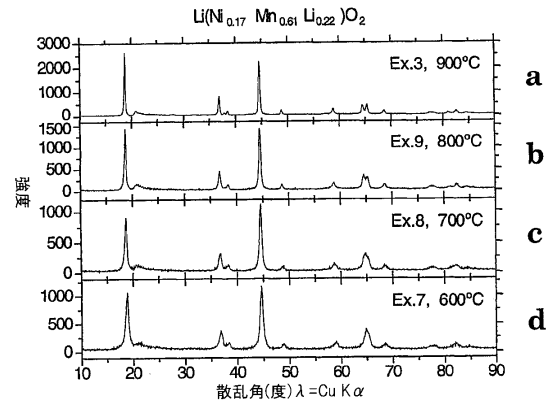
【図 3 a - e】

図3a-e



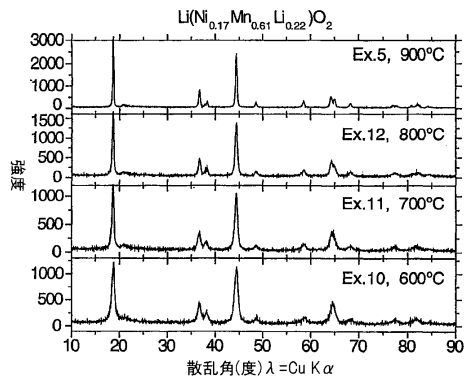
【図 4 a - d】

図4a-d



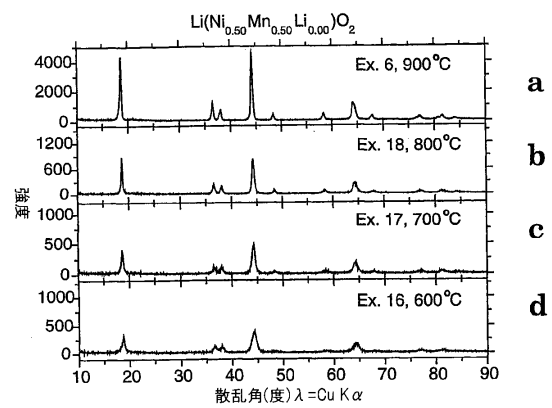
【図 5 a - d】

図5a-d



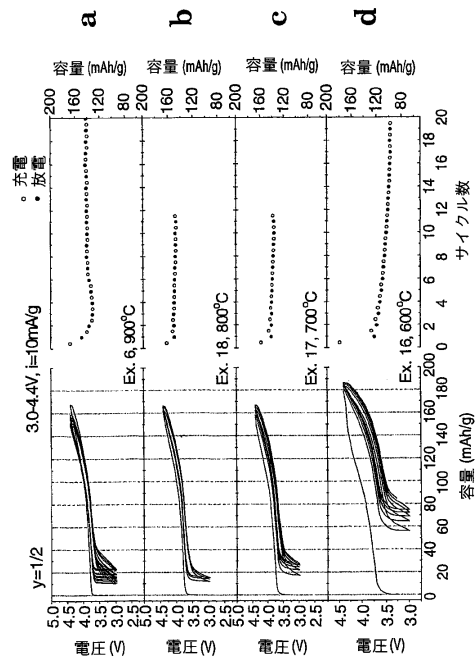
【図 6 a - d】

図6a-d



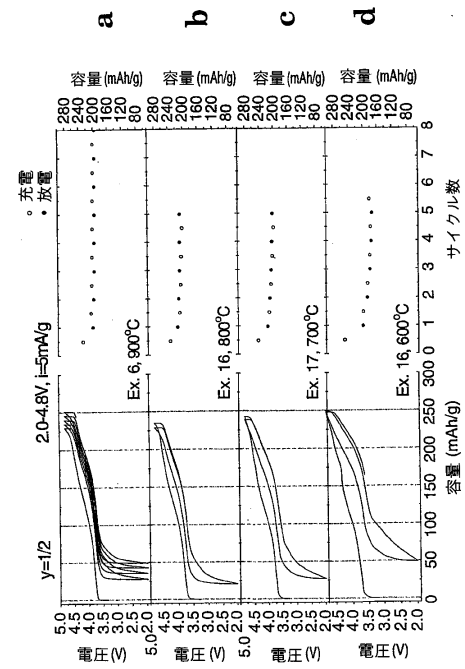
【図 7 a - d】

図 7a-d



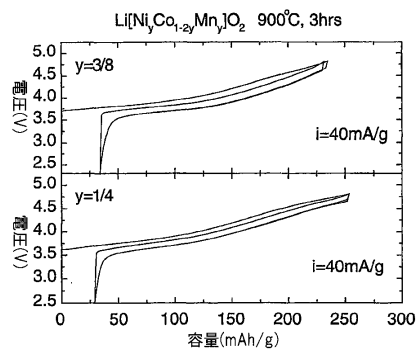
【図 8 a - d】

図 8a-d



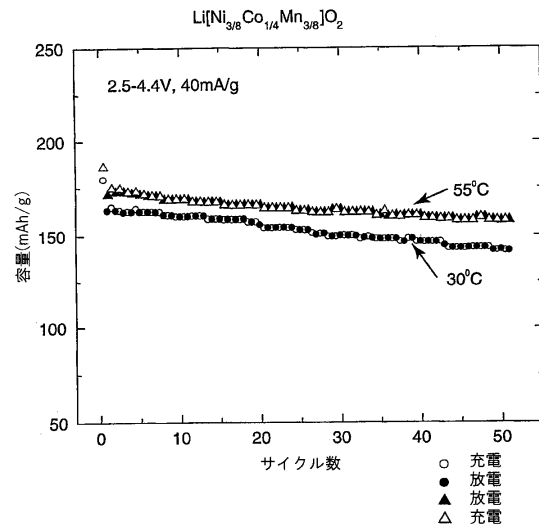
【図 9 a - b】

図 9a-b

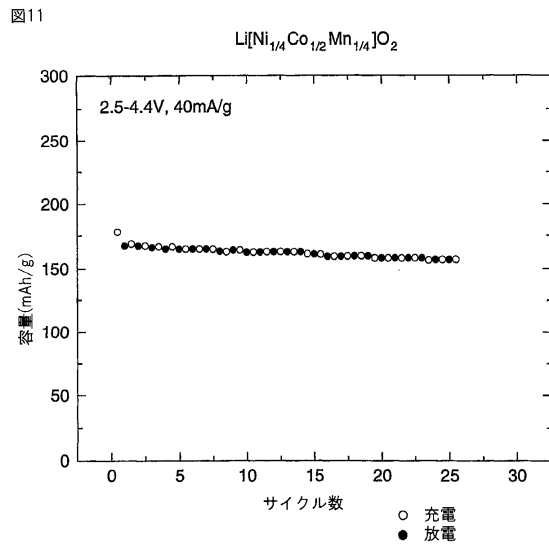


【図 10】

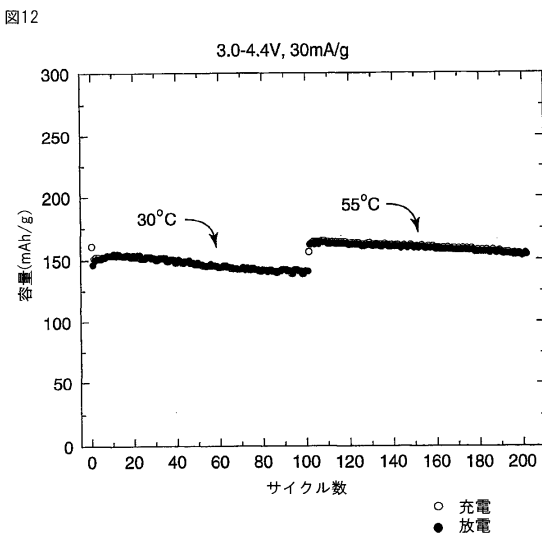
図 10



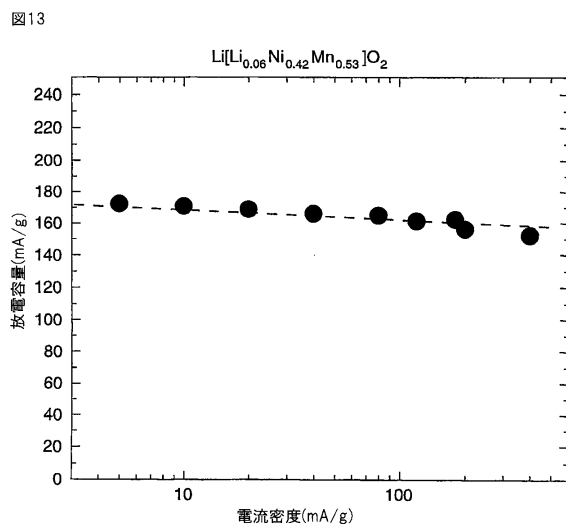
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ル, ツォンファ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ダーニ, ジェフリー アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開平 8 - 2 1 3 0 1 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 0 7 0 9 4 (J P , A)

特開平 9 - 2 3 7 6 3 1 (J P , A)

特開平 6 - 9 6 7 6 8 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 7 3 6 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 5 2 8 6 9 1 (J P , A)

特開平 5 - 2 4 2 8 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 5 0 5

H 0 1 M 4 / 5 2 5