(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3930574号
(P3930574)
(45)発行日　平成19年6月13日(2007.6.13)　(24)登録日　平成19年3月16日(2007.3.16)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/58	(2006.01)	H01M	4/58	
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	C
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	Z

請求項の数 22　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平5-212988
(22)出願日　平成5年8月27日(1993.8.27)
(65)公開番号　特開平6-187993
(43)公開日　平成6年7月8日(1994.7.8)
審査請求日　平成12年8月16日(2000.8.16)
審判番号　不服2005-13117(P2005-13117/J1)
審判請求日　平成17年7月8日(2005.7.8)
(31)優先権主張番号　92/6544
(32)優先日　平成4年8月28日(1992.8.28)
(33)優先権主張国　南アフリカ(ZA)

(73)特許権者　503053103
テクノロジー・フアイナンス・コーポレイション（プロプライアタリイ）・リミテッド
南アフリカ共和国、２１９９・サントン、フレツドマン・ドライブ・２３、コーポレート・プレイス、グラウンド・フロアー
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100103920
弁理士　大崎　勝真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学セル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電池ハウジングと、電池ハウジング内のカソード、アノード及び電解質とを含み、該カソードは該アノードとは電気的に絶縁されているが、電解質によって該アノードに電気化学的に結合している電気化学電池であって、前記カソードは、スピネル型構造を有すると共に一般式：

$$Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d} \quad (1)$$

（式中、（ｉ）ｘは０＜ｘ＜０．３３となるような数であり、

（ｉｉ）ｄは０≦ｄ＜０．５となるような数であり、但しｘ及びｄの値はマンガンの酸化状態Ｎが３．５＜Ｎ＜４．０となるように選択され、

（ｉｉｉ）Ｄはリチウムカチオン又は多価金属カチオンであり、及び

（ｉｖ）ｂはＤの酸化状態である、

但し、$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$は除く）

を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも１種の電気化学的に活性な化合物を含み、電池ハウジング、カソード、アノード及び電解質は、充電電位の印加により、カソードからのリチウムがアノードの少なくとも一部を形成するように配置されており、電池の充放電の間前記マンガンの酸化状態Ｎは３．５＜Ｎ＜４．０である電気化学電池。

【請求項２】

化合物中、ＤがＬｉであり、従ってｂが１であり、式（１）が$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１に記載の電気化学電池。

【請求項３】
化合物中、ＤがＭｇであり、従ってｂが２であり、式（１）が$Li_1Mg_{x/2}^{2+}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１に記載の電気化学電池。
【請求項４】
化合物中、ＤがＣｏであり、従ってｂが３であり、式（１）が$Li_1Co_{x/3}^{3+}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１に記載の電気化学電池。
【請求項５】
化合物中、０＜ｘ＜０．２且つ０≦ｄ＜０．２であり、従って３．５＜Ｎ＜３．７８であることを特徴とする請求項１から４のいずれか一項に記載の電気化学電池。
【請求項６】
化合物中、０＜ｘ≦０．１且つ０≦ｄ≦０．１であり、従って３．５＜Ｎ≦３．７４であることを特徴とする請求項５に記載の電気化学電池。
【請求項７】
化合物中、ｄ＝０且つ０＜ｘ≦０．１であり、従って３．５＜Ｎ≦３．６３であることを特徴とする請求項６に記載の電気化学電池。
【請求項８】
化合物中、ｄ＝０且つ０＜ｘ≦０．０５であり、従って３．５＜Ｎ≦３．５６であることを特徴とする請求項７に記載の電気化学電池。
【請求項９】
電池が放電状態にある場合に、電池ハウジングが電気化学的に活性なリチウムをアノードの少なくとも一部として含んでおり、活性リチウムがリチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／シリコン合金、リチウム／炭素化合物及びその混合物から選択されることを特徴とする請求項１から８のいずれか一項に記載の電気化学電池。
【請求項１０】
電池が放電状態にある場合に、電気化学的に活性なリチウムがアノード中に存在していないことを特徴とする請求項１から８のいずれか一項に記載の電気化学電池。
【請求項１１】
電解質が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート及びその混合物からなる群から選択される有機溶媒に溶解した、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$及びその混合物からなる群から選択されるリチウム塩を含み、アノードが電気絶縁材料の微孔質セパレータによりカソードから分離されており、該セパレータは電解質により透過可能で且つ含浸されることを特徴とする請求項１から１０のいずれか一項に記載の電気化学電池。
【請求項１２】
電池の充放電の間、カソードが３Ｖ（リチウムに対して）より大きい電位を保持することを特徴とする請求項１から１１のいずれか一項に記載の電気化学電池。
【請求項１３】
電池の充放電の間、カソードが３．４Ｖ（リチウムに対して）より大きい電位を保持することを特徴とする請求項１２に記載の電気化学電池。
【請求項１４】
電解質、アノード、及びカソードとを電池ハウジングに装填する段階を含む電気化学電池の製造方法であって、前記カソードは、スピネル型構造を有すると共に一般式：

$$Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d} \quad （１）$$

（式中、（ｉ）ｘは０＜ｘ＜０．３３となるような数であり、
（ｉｉ）ｄは０≦ｄ＜０．５となるような数であり、但しｘ及びｄの値はマンガンの酸化状態Ｎが３．５＜Ｎ＜４．０となるように選択され、
（ｉｉｉ）Ｄはリチウムカチオン又は多価金属カチオンであり、及び
（ｉｖ）ｂはＤの酸化状態である、
但し、$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$は除く）
を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも１種の電気化学的に活性な化合

物を含み、電解質、アノード及びカソードは、充電電位の印加によりカソードからのリチウムが電池ハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように配置されており、該カソードは該アノードから電気的に絶縁されているが電解質によってカソードをアノードに電気化学的に結合しており、電池の充放電の間前記マンガンの酸化状態Ｎは３．５＜Ｎ＜４．０である電気化学電池の製造方法。

【請求項１５】

５７０～７５０℃の反応温度で２～９６時間、リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウム及びその混合物から選択され、空気中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガン塩、酸化マンガン、水酸化マンガン、酸化リチウムマンガン及びその混合物から選択され、空気中で加熱すると分解するマンガン含有成分と反応させ、式（１）の化合物を提供することによりカソード化合物を製造する段階を含むことを特徴とする請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

請求項１４又は１５に記載の方法により製造された電気化学電池。

【請求項１７】

電池ハウジング、カソード、アノード、及び電池ハウジング中の電解質を含み、該カソードは該アノードから電気的に絶縁されているが電解質によってカソードをアノードに電気化学的に結合しており、前記カソードは、スピネル型構造を有すると共に一般式：

$$Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d} \quad (1)$$

（式中、（ｉ）ｘは０＜ｘ＜０．３３となるような数であり、

（ｉｉ）ｄは０≦ｄ＜０．５となるような数であり、但しｘ及びｄの値はマンガンの酸化状態Ｎが３．５＜Ｎ＜４．０となるように選択され、

（ｉｉｉ）Ｄはリチウムカチオン又は多価金属カチオンであり、及び

（ｉｖ）ｂはＤの酸化状態である、

但し、$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$は除く）

を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも１種の電気化学的に活性な化合物を含み、電解質、アノード及びカソードは、充電電位の印加によりカソードからのリチウムが電池ハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように配置されている電気化学電池の操作方法であって、充電電位を電池に印加することによりカソードからのリチウムがアノードの少なくとも一部を形成することになり、電池の放電電位が２．７Ｖ（リチウム金属対比）以上に到達させて電池の充放電の間前記マンガンの酸化状態Ｎは３．５＜Ｎ＜４．０であることを含む電気化学電池の操作方法。

【請求項１８】

放電電位が３．０Ｖ（金属リチウム対比）以上に到達する請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

放電電位が３．４Ｖ（金属リチウム対比）以上に到達する請求項１７に記載の方法。

【請求項２０】

化合物中、ＤがＬｉであり、従ってｂが１であり、式（１）が$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１７に記載の方法。

【請求項２１】

化合物中、ＤがＭｇであり、従ってｂが２であり、式（１）が$Li_1Mg_{x/2}^{2+}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１７に記載の方法。

【請求項２２】

化合物中、ＤがＣｏであり、従ってｂが３であり、式（１）が$Li_1Co_{x/3}^{3+}Mn_{2-x}O_{4+d}$であることを特徴とする請求項１７に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、電気化学セルに係る。本発明は更に電気化学セルの製造方法にも係る。

【０００２】

【課題を解決するための手段】
本発明の第１の態様によると、セルハウジングと、セルハウジング内に配置されており、スピネル型構造を有すると共に一般式：$Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d}$（式中、（ｉ）ｘは０≦ｘ＜０．３３となるような数であり、（ｉｉ）ｄは０≦ｄ＜０．５となるような数であり、但しｘ及びｄの値はマンガンカチオンの酸化状態Ｎが３．５＜Ｎ＜４．０となるように選択され、（ｉｉｉ）Ｄは１価又は多価金属カチオンであり、（ｉｖ）ｂはＤの酸化状態である）を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも１種の電気化学的に活性な化合物を含むカソードと、セルハウジング内に配置された電解質とを含む電気化学セルが提供され、セルハウジング、電解質及びカソードは、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように配置されている。
【０００３】
化合物に関して本発明の１態様によると、ＤはＬｉであり得、従ってｂは１であり、その場合式（１）は$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$である。一方、本発明の別の態様によると、ＤはＬｉ以外の金属カチオンでもよい。その場合、Ｍｇのような２価金属カチオンであり得、ｂは２である。ＤがＭｇであるとき、式（１）は$Li_1Mg_{x/2}^{2+}Mn_{2-x}O_{4+d}$となる。本発明の更に別の態様によると、ＤはＬｉ以外の１価金属カチオン（例えばＡｇ）であり得、その場合、式（１）は$Li_1Ag_xMn_{2-x}O_{4+d}$となる。本発明の更に別の態様によると、ＤはCo^{3+}のような３価金属であり得、その場合、式（１）は$Li_1Co_{x/3}^{3+}Mn_{2-x}O_{4+d}$となる。
【０００４】
以下、ＤがＬｉの場合、即ち式（１）が$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$である場合に関して本発明の原理を説明する。化合物中のマンガンカチオンの酸化状態Ｎは３．５＜Ｎ＜４．０である。従って、カソードの化合物はＬｉ－Ｍｎ－Ｏ相図に見いだされ、２０℃のＬｉ－Ｍｎ－Ｏ相図の等温部分において$LiMn_2O_4$，$Li_4Mn_5O_{12}$及び$Li_2Mn_4O_9$を頂点とする連結三角形の内側に位置し、即ち$LiMn_2O_4$－$Li_2Mn_4O_9$連結線、$Li_2Mn_4O_9$－$Li_4Mn_5O_{12}$連結線及び$Li_4Mn_5O_{12}$－$LiMn_2O_4$連結線により画成される境界を有する三角形の領域に該当する。従って、本発明によると連結三角形から除外される化合物は$LiMn_2O_4$と$Li_4Mn_5O_{12}$－$Li_2Mn_4O_9$連結線上に位置する全化合物であり、このような化合物は$Li_2O \cdot yMnO_2$（２．５≦ｙ≦４．０）により表される。
【０００５】
好ましくは、化合物に関して０≦ｘ＜０．２且つ０≦ｄ＜０．２であり、従って３．５＜Ｎ＜３．７８である。化合物は、前記Ｌｉ－Ｍｎ－Ｏ相図等温部分において$LiMn_2O_4$，$Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$及び$LiMn_2O_{4.2}$を頂点とする連結三角形の内側に位置し、即ち$LiMn_2O_4$－$LiMn_2O_{4.2}$連結線、$LiMn_2O_{4.2}$－$Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$連結線及び$Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$－$LiMn_2O_4$連結線（但し、上述のように$LiMn_2O_4$を含まない）により画成される境界を有する三角形の領域に該当する。
【０００６】
より好適には、０≦ｘ≦０．１且つ０≦ｄ≦０．１であり、従って３．５＜Ｎ≦３．７４である。より特定的にはｄ＝０且つ０＜ｘ≦０．１であり得、従って３．５＜Ｎ≦３．６３である。例えば、ｄ＝０且つ０＜ｘ≦０．０５であり得、従って３．５＜Ｎ≦３．５６である。Ｎの下限は３．５１、より好ましくは３．５０５であり得る。
【０００７】
カソードの化合物は、リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウムびその混合物から選択され、空気中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガン塩、酸化マンガン、水酸化マンガン、酸化リチウムマンガン及びその混合物から選択され、空気中で加熱すると分解するマンガン含有成分と反応させることにより化学的に製造され得る。そのとき、リチウム成分とマンガン成分との割合は化合物の上記組成即ち$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$を満

足するように選択され、反応温度及び反応時間は化合物中に適正なマンガン酸化状態を提供し且つ反応生成物又は化合物を望ましくない生成物に分解又は不均化しないように調節される。

【０００８】

例えば、リチウム成分は水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、硝酸リチウム（$LiNO_3$）又は炭酸リチウム（Li_2CO_3）であり得、マンガン成分は炭酸マンガン（$MnCO_3$）であり得る。

【０００９】

典型的には、リチウム塩を使用し且つ$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$中のｘが＞０であるとき、反応温度は３００～７５０℃に維持され、これ以上の温度になると化合物は安定的な化学量論的スピネル及び岩塩相に分解する。

【００１０】

従って、例えば化合物は反応式：$1.95MnCO_3+0.525Li_2CO_3+0.7625O_2 \rightarrow Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4+2.475CO_2$に従って$MnCO_3$及び$Li_2CO_3$を空気中で３００～７５０℃で２～９６時間加熱することにより形成され得る。

【００１１】

それ以上の温度になると、得られる生成物は反応式：$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4 \rightarrow 0.95LiMn_2O_4+0.05Li_2MnO_3$に従って分解し、安定的な化学量論的スピネル及び岩塩相を生成する。

【００１２】

一方、$MnCO_3$の代わりに電解的又は化学的に製造され得るγ－MnO_2のような二酸化マンガンを使用することもでき、その場合、温度は反応中に酸素が失われて所望の化学量論的化合物を与えるように選択される。典型的には、反応温度は３００～７５０℃に維持される。

【００１３】

即ち化合物は反応式：$1.05LiOH+1.95MnO_2 \rightarrow Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4+0.2125O_2+0.525H_2O$に従ってγ－$MnO_2$及びＬｉＯＨを３００～７５０℃で２～９６時間加熱することにより形成され得る。

【００１４】

一方、$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$中でｘ＝０且つ０＜ｄ＜０．２である場合には、Ｎ＞３．５の値を得るために典型的にはより低い合成温度（例えば約６００℃）が必要である。即ち化合物は反応式：

$$LiOH+2MnO_2 \xrightarrow{0.05O_2} LiMn_2O_{4.1}+OH^-$$

に従ってγ－MnO_2及びＬｉＯＨを２：１のモル比で３００～６００℃で２～９６時間加熱することにより形成され得る。

【００１５】

セルハウジングは電気化学的に活性なリチウムをアノード又は負電極の少なくとも一部として最初から含んでいてもよく、アノードはアノード端末に電気化学的に接続され得る。活性リチウムはリチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／シリコン合金、リチウム／炭素化合物及びその混合物からなる群から選択され得る。

【００１６】

しかしながら、アノードの一部を形成する電気化学的に活性なリチウムはハウジング内に最初は存在していなくてもよい。

【００１７】

電解質は非水性であり得、有機溶媒（例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート又はその混合物）に溶解したリチウム塩（例えば$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$又はその混合物）を含む。アノードは電解質により透過可能で且つ含浸される電気絶縁材料の微孔質セパレータによりカソードか

ら分離され得る。$LiClO_4$，$LiAsF_6$及び$LiBF_4$を具体的に挙げたが、原則として任意の適切な有機溶媒に溶解した任意の適切なリチウム塩を電解質として使用することができる。このようなセルにおいてアノードの他の成分に対するアノード中のリチウムの割合は典型的には当業者に通常使用されるような割合である。

【００１８】

本発明の第２の態様によると、スピネル型構造を有すると共に一般式：$Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d}$（式中、（ｉ）ｘは０≦ｘ＜０．３３となるような数であり、（ｉｉ）ｄは０≦ｄ＜０．５となるような数であり、但しｘ及びｄの値はマンガンカチオンの酸化状態Ｎが３．５＜Ｎ＜４．０となるように選択され、（ｉｉｉ）Ｄは１価又は多価金属カチオンであり、（ｉｖ）ｂはＤの酸化状態である）を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも１種の電気化学的に活性な化合物を含むカソードと、電解質とをセルハウジングに装填する段階と、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように電解質及びカソードをハウジング内に配置する段階とを含む、電気化学的セルの製造方法が提供される。

【００１９】

前記方法は、上述のように３００～７５０℃の反応温度で２～９６時間リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウム及びその混合物から選択され、空気中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガン塩、酸化マンガン、水酸化マンガン、酸化リチウムマンガン及びその混合物から選択され、空気中で加熱すると分解するマンガン含有成分と反応させ、式（１）の化合物を提供することによりカソードを製造する段階を含み得る。

【００２０】

本発明は上述のような方法により製造される電気化学セルにも及ぶ。

【００２１】

電気化学セルが最初は活性リチウムアノードを有していない場合には、金属又は遊離リチウムの不在下で装填、貯蔵及び輸送できるという利点がある。即ち遊離リチウムが存在しないので、簡単且つ安全に輸送することができ、無期限に貯蔵することができる。セルは使用時に、カソードが完全充電状態又は完全充電と完全放電との間の状態になるまで充電電位により簡単に稼働即ち活性化することができる。

【００２２】

純リチウム電極は、セルが動作中に通気した場合に火炎危険があるので、特に再充電可能なセルで使用する場合に安全でないとみなされる。バッテリーにおける再充電可能なリチウムセルの安全性の危険を最小限にするようにリチウムを挿入するために４Ｖセルのアノードに炭素（グラファイト）電極を使用する傾向が高まっている。このようなセルでは、炭素アノードは放電中に、挿入された全リチウムをシステム中に容易に放出しないので、炭素アノードにリチウムを供給するためにやや過放電されたカソード材料を使用すると有利である。従って、有効なセルの作動のためにカソード又はアノード中のリチウム量の間で慎重にバランスをとらなければならない。

【００２３】

本発明者らは、電極材料として式（１）の酸化リチウムマンガン化合物を使用することによりこれらの問題の重大性を少なくとも軽減できると考える。

【００２４】

【実施例】

以下、添付図面を参考に非限定的な実施例により本発明を説明する。

【００２５】

図１及び図２は、$LiMn_2O_4$，$Li_4Mn_5O_{12}$及び$Li_2Mn_4O_9$を頂点とする連結三角形を含むＬｉ－Ｍｎ－Ｏの相図の２０℃における等温部分を示す。スピネル型構造を有する本発明の電気化学セルのカソードの電気化学的に活性なリチウム、マンガン及び酸素をベースとする化合物は、上述のように式$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$（式中、０≦ｘ＜０．３

３且つ０≦ｄ＜０．５）により表され得る。これらの化合物は前記連結三角形により定義されるが、$LiMn_2O_4$と$Li_4Mn_5O_{12}$－$Li_2Mn_4O_9$連結線上の化合物は除く。より好適な化合物は$LiMn_2O_4$，$Li_{1.8}Mn_{1.8}O_4$及び$LiMn_2O_{4.2}$を頂点とする連結三角形により定義され、即ち式$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$中、０≦ｘ＜０．２且つ０≦ｄ＜０．２である。

【００２６】

上記式中、ｘ＝０且つｄ＝０であるとき、化合物はスピネル$Li(Mn_2)_4$であり、ｘ＝０．３３且つｄ＝０であるとき、化合物は同様にスピネルである$Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$であり、従ってスピネル式$Li(Mn_{1.67}Li_{0.33})O_4$又は$Li_4Mn_5O_{12}$で表すことができる。これらの化合物はいずれも一般式Ａ［B_2］X_4（式中、Ｘ原子は面共有及び辺共有Ｘ四面体及び八面体からなる負に帯電されたアニオンアレーを形成するように立方体に最密充填されるように配置されている）の化学量論的スピネル化合物である。式Ａ［B_2］X_4中、Ａ原子は四面体部位カチオンであり、Ｂ原子は八面体部位カチオンであり、即ちＡカチオン及びＢカチオンは夫々四面体及び八面体部位を占有する。単位セルの原点が中心（３ｍ）に位置する理想的なスピネル構造では、最密充填アニオンはスペースグループＦｄ３ｍの３２ｅ位に配置される。各単位セルは、３つの結晶学的に非等価の位置８ａ，８ｂ及び４８ｆに配置された６４個の四面体間隙と、結晶学的に非等価の位置１６ｃ及び１６ｄに配置された３２個の八面体間隙とを含む。Ａ［B_2］X_4スピネルにおいてＡカチオンは８ａ四面体間隙に位置し、Ｂカチオンは１６ｄ八面体間隙に位置する。従って、立方体単位セル当たり５６個の空の四面体部位と１６個の八面体部位とが存在する。

【００２７】

スピネル酸化リウチムマンガン化合物が約４Ｖ及び約３Ｖで動作する再充電可能なリチウムセルで使用できることは知られている。即ち、組成範囲$Li_{1-y}Mn_2O_4$（０≦ｙ＜１）で使用される場合には４Ｖセル、典型的にはＬｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／$Li_{1-y}Mn_2O_4$の構造を有するセルの電極材料として$LiMn_2O_4$を使用できることは知られている。ｙが０であるとき、この４Ｖセルは効果的な放電状態にある。セルは$LiMn_2O_4$電極からリチウムを除去し、カチオンの酸化状態を３．５から４．０に増加させることにより充電される。このプロセス中、スピネル構造の立方体対称は維持される。充電中、リチウムは上述のようにアノードに堆積される。ｙ＝１では完全に酸化されたカソードにλ－MnO_2相が生じるが、実際にはスピネル構造から全リチウムを電気化学的に除去することは極めて困難である。本発明者らは、高電圧ではMn^{3+}イオンの一部が反応式：$2Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}+Mn^{2+}$に従って不均化する傾向があり、$Mn^{2+}$イオンが電解質中に溶解し、リチウムアノードに移動して減少し、リチウム電極を不動態化すると考える。これは当然セルの動作に有害である。

【００２８】

本発明者らは、$LiMn_2O_4$ではスピネル構造中に同数のMn^{3+}及びMn^{4+}イオンが存在し、従ってＭｎの平均酸化状態が３．５であることに留意し、$LiMn_2O_4$中よりもＭｎ酸化状態が高い電極を製造することにより、即ちスピネル電極中のMn^{3+}数を減少させ、電極中のMn^{4+}イオン濃度を増加させることにより、スピネル電極の溶解度を減少させることができると考える。

【００２９】

即ちＭｎカチオンの酸化状態は、式$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$（０＜ｘ＜０．３３且つｄ＝０）に従ってマンガンをリチウムで置き換えることにより、又はｘ＝０且つ０＜ｄ＜０．５でスピネル中の酸素濃度を増加させることにより、又は本発明に従ってｘ及びｄの両方を変化させることにより増加することができる。一方、Ｍｎカチオンの酸化状態は、上述のように式$Li_1Mg_{x/2}^{2+}Mn_{2-x}O_{4+d}$又は$Li_1Co_{x/3}^{3+}Mn_{2-x}O_{4+d}$に従ってＭｇ及びＣｏのような金属カチオンを酸化リチウムマンガンにドープすることにより増加させることができる。

【００３０】

一方、リチウムセル中で公称３Ｖ電極として$LiMn_2O_4$を使用できることも知られてお

り、その場合、充電カソードとして動作する。放電中、リチウムイオンは岩塩$Li_2Mn_2O_4$化学量論値に到達するまで$LiMn_2O_4$スピネルカソードに挿入される。典型的には、このようなセルはＬｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／$Li_{1+x}Mn_2O_4$の構造を有する。このスピネル電極は組成範囲$Li_{1+z}[Mn_2]O_4$（$0 \leqq z \leqq 1$）にわたって２相電極として動作する。リチウムを$LiMn_2O_4$に挿入すると、スピネル構造の立方体対称はＪａｈｎ－Ｔｅｌｌｅｒ効果により四面体対称に歪み、このときＭｎ酸化状態は約３．５である。この歪みプロセスは単位セルの約６％の膨張を伴う。$Li_{1+z}Mn_2O_4$は約２．７Ｖで動作可能な公称３Ｖリチウムセルで再充電可能なカソード材料としてさほど効果的に動作しないことが知見され、サイクル中観察された容量の損失は主にＪａｈｎ－Ｔｅｌｌｅｒ歪みに起因することが判明した。

【００３１】

従って、$LiMn_2O_4$を炭素／$LiMn_2O_4$セルでカソードとして使用する場合には以下の欠点が生じる。

【００３２】

即ち上記不均化反応により上記のようなMn^{2+}イオンの溶解が生じ、過放電状態でセルを負荷すると、$Li_{1+z}Mn_2O_4$電極中の四面体相は良好なサイクル特性をもたない。

【００３３】

これらの欠点は以下に記載するような本発明の電気化学セルで少なくとも軽減される。

【００３４】

非限定的な例として、本発明に従ってｄ＝０のときに式$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$にｘ＝０．０５，ｘ＝０．１及びｘ＝０．２を採用するか、又はｘ＝０のときにｄ＝０．１及びｄ＝０．２を採用し、これらの値を標準$LiMn_2O_4$電極に比較することにより、本発明の電気化学セルで電極として上記のような式（１）の化合物を使用できることを立証できる。

【００３５】

特性の変化を下記表１に示す。

【００３６】

【表１】

表１

電極出発組成(放電カソード)	スピネル電極のMn酸化状態	完全酸化スピネル電極(Mn＝4+)の組成	化学量論的スピネル組成に放電した時の完全酸化電極の理論容量	Jahn-Teller歪みの開始時、即ちMn酸化状態＝3.5の電極の組成
$LiMn_2O_4$	3.50	Mn_2O_4(λ-MnO_2)	154mAh/g	$LiMn_2O_4$
$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$	3.56	$Li_{0.2}Mn_{1.95}O_4$	132mAh/g	$Li_{1.175}Mn_{1.95}O_4$
$Li_{1.1}Mn_{1.90}O_4$	3.63	$Li_{0.4}Mn_{1.90}O_4$	110mAh/g	$Li_{1.35}Mn_{1.9}O_4$
$Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$	3.78	$Li_{0.8}Mn_{1.8}O_4$	63mAh/g	$Li_{1.7}Mn_{1.8}O_4$
$LiMn_2O_{4.1}$	3.60	$Li_{0.2}Mn_2O_{4.1}$	133mAh/g	$Li_{1.2}Mn_2O_{4.1}$
$LiMn_2O_{4.2}$	3.70	$Li_{0.4}Mn_2O_{4.2}$	101mAh/g	$Li_{1.4}Mn_2O_{4.2}$

【００３７】

完全酸化電極の理論容量はλ－MnO_2よりも小さいが、この欠点は出発電極中のＭｎカ

チオンの平均酸化状態を$LiMn_2O_4$に比較して高くし、リチウムが電極から抽出されるときにMn^{2+}カチオンの溶解を抑制することにより対処できると考えられる。更に、これらの電極はＭｎカチオンの酸化状態が３．５＋に達してＪａｈｎ－Ｔｅｌｌｅｒ歪みを開始する化学量論値までは少なくとも四面体対称でなく立方体対称を有する過放電カソードを形成することができるので、$LiMn_2O_4$よりも大きいサイクル作動安定性を提供する。

【００３８】

表１の化合物は次のように形成され得る。

【００３９】

実施例１（対照）

$LiNO_3$・H_2Oと化学的に調製したγ－MnO_2（‘ＣＭＤ’）とを１：２のＬｉ：Ｍｎ原子比で反応させることにより$LiMn_2O_4$を合成した。混合物をヘキサン中でボールミル粉砕し、空気中で４８時間４５０℃で加熱した後、更に４８時間７５０℃で加熱した。図３（ｂ）はスピネル生成物のＸ線回折パターンを示し、図４はＬｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／実施例１の生成物である$LiMn_2O_4$型の電気化学セルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を示す。電極容量は、図１２に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように、サイクルと共に減少する。

【００４０】

実施例２（対照）

出発材料$LiNO_3$・H_2OをＬｉＯＨ・H_2Oに代えた以外は実施例１と同様に操作した。図３（ａ）はスピネル生成物のＸ線回折パターンを示し、図５はＬｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／実施例２の生成物である$LiMn_2O_4$型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を示す。電極容量は、図１２に与える電極容量対サイクル数の曲線により明らかなように、サイクルと共に減少する。

【００４１】

実施例３

$LiNO_3$・H_2Oとγ－MnO_2（‘ＣＭＤ’）とを１．０５：１．９５のＬｉ：Ｍｎ原子比で反応させることにより$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$を調製した。混合物をヘキサン中でボールミル粉砕し、空気中で４５０℃で４８時間加熱した後、７５０℃で更に４８時間加熱した。生成物の粉末Ｘ線回折パターンを図１５（ａ）に示す。図６はＬｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／実施例３の生成物である$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を示し、図１３に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように電極の安定性は改善される。

【００４２】

実施例４

出発材料$LiNO_3$・H_2OをＬｉＯＨ・H_2Oに代えた以外は実施例３と同様に操作した。混合物を４５０℃で４８時間加熱した後、５７０℃で更に４８時間加熱した。生成物のＸ線回折パターンを図１５（ｂ）に示し、図７は本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例１の型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を示す。図１３に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように電極の安定性は改善される。

【００４３】

実施例５

混合物を４５０℃で４８時間加熱した後、６５０℃で更に４８時間加熱した以外は実施例４と同様に操作した。生成物のＸ線回折パターンを図１５（ｃ）に示す。図８は本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例１の型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を示す。図１３に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように電極の安定性は改善される。

【００４４】

実施例６

$LiNO_3$・H_2Oとγ－MnO_2（‘ＣＭＤ’）とを１．１：１．９のＬｉ：Ｍｎ原子比

で反応させることにより$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$を調製した。混合物をヘキサン中でボールミル粉砕し、空気中で４５０℃で４８時間加熱した。その後、７５０℃で更に４８時間加熱した。生成物の粉末Ｘ線回折パターンを図１６（ａ）に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例１の型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を図９に示す。図１４に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように、電極容量はサイクルと共にやや増加する。

【００４５】

実施例７

出発材料$LiNO_3 \cdot H_2O$を$LiOH \cdot H_2O$に代えた以外は実施例６と同様に操作した。混合物を４５０℃で４８時間加熱した後、５７０℃で更に４８時間加熱した。生成物材料の粉末Ｘ線回折パターンを図１６（ｂ）に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例１の型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を図１０に示す。図１４に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように電極容量はサイクルと共にやや増加する。

【００４６】

実施例８

混合物を４５０℃で４８時間加熱した後、６５０℃で更に４８時間加熱した以外は実施例７と同様に操作した。生成物の粉末Ｘ線回折パターンを図１６（ｃ）に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例１の型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を図１１に示す。図１４に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明らかなように電極容量はサイクルと共にやや増加する。

【００４７】

本発明の化合物を電極として組み込んだセルの容量のサイクル安定性は図６、図７、図８、図９、図１０、図１１、図１３及び図１４に明示される。

【００４８】

図１７及び図１８では、２．７Ｖのセル平坦域までサイクルが進行した場合の安定性を比較するために、実施例３及び２のセルを２．７Ｖ～４．５Ｖでサイクル作動した。本発明のセル（図１７）は、本発明の電極におけるＪａｈｎ－Ｔｅｌｌｅｒ効果の抑制により、対照セルに比較してこれらの条件下で改善された安定性を示した。換言するならば、実施例２のセルはＪａｈｎ－Ｔｅｌｌｅｒ効果による四面体歪みに起因する容量損失を約２．７Ｖで示すが、実施例３のセルではこのような歪みは抑制される。

【００４９】

実施例９

Li_2CO_3及びγ－MnO_2（化学的に調製したＣＭＤ）からの化学量論的に必要な量のリチウム及びマンガンを空気中で６５０℃で４８時間反応させることにより、$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$を調製した。スピネル生成物又は化合物のＸ線回折パターンを図１９に示す。Ｌｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／本実施例の生成物材料である$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を夫々図２０Ａ及び２０Ｂに示す。電極容量対サイクル数のプロットにより電極の安定性を図２１に示す。$Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ｇ当たり９０ｍＡｈの再充電可能な容量が電極から得られた。

【００５０】

実施例１０

γ－MnO_2（ＣＭＤ）と$LiOH \cdot H_2O$とを２：１のモル比でまず最初に４５０℃で４８時間、次いで６００℃で４８時間反応させることにより、組成$LiMn_2O_{4+d}$（$0 < d \leqq 0.2$）の電極を製造した。生成物のＸ線回折パターンを図２２に示す。Ｌｉ／プロピレンカーボネート中１Ｍ　$LiClO_4$／$LiMn_2O_{4+d}$型のセルの最初の１０サイクルの充電及び放電曲線を図２３に示す。このセルは約１１５ｍＡｈ／ｇ（図２４）の安定したサイクル容量を示した。

【００５１】

本発明は、上述のように$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$電極から形成される脱リチオ化カソード以

外に$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4+d}$電極から形成される過放電カソード（特に前駆物質電極の立方体対称が維持されるような過放電カソード）にも及ぶ。

【００５２】

図２５では、本発明のテストセルの概略側断面を全体として参照番号１０により示す。セルはハウジング１２から構成され、該ハウジングはアノード端末１４と、カソード端末１６と、ハウジングをカソードコンパートメントとアノードコンパートメントに分割する微孔質ポリプロピレンセルセパレータ１８とを有する。アノードコンパートメントには端末１４と接触するようにアノード２０が配置されている。セルカソード２２は、カソード端末１６と接触するようにカソードコンパートメントに配置されており、カソード材料は粒状形態であるが、ポリテトラフルオロエチレン（ＴＰＦＥ）結合剤により凝集されて密集体を形成するように圧縮され、既存のコレクタと同様に慣用割合でアセチレンブラックが分散されている。アノードとカソードとは、プロピレンカーボネートである溶媒に溶解された$LiClO_4$の１モル溶液から成る電解質２４により相互に結合されている。

【００５３】

アノードコンパートメントを構成し且つアノードを含むハウジング１２の部分１２．１は、カソードコンパートメントを構成し且つカソードを含むハウジングの部分１２．２から２６において電気的に絶縁されている。

【図面の簡単な説明】

【図１】　２０℃のＬｉ－Ｍｎ－Ｏ相図の等温部分を示す。

【図２】　図１のＬｉ－Ｍｎ－Ｏ相図の等温部分の一部の拡大図を示す。

【図３】　実施例１及び２のスピネル化合物のＸ線回折パターンを示す。

【図４】　電極として実施例１の化合物を有する本発明の範囲外の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図５】　電極として実施例２の化合物を有する本発明の範囲外の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図６】　電極として実施例３の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図７】　電極として実施例４の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図８】　電極として実施例５の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図９】　電極として実施例６の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図１０】　電極として実施例７の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図１１】　電極として実施例８の化合物を有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。

【図１２】　実施例１及び２の電極を有する電気化学セルの電極容量対サイクル数のプロットを示す。

【図１３】　実施例３、４及び５の電極を有する本発明の電気化学セルの電極容量対サイクル数のプロットを示す。

【図１４】　実施例６、７及び８の電極を有する本発明の電気化学セルの電極容量対サイクル数のプロットを示す。

【図１５】　実施例３、４及び５の化合物のＸ線回折パターンを示す（アステリスクは内部シリコン標準を示す）。

【図１６】　実施例６、７及び８の化合物のＸ線回折パターンを示す（アステリスクは内部シリコン標準を示す）。

【図１７】　実施例３の化合物を有する電気化学セルの放電曲線を示す。

【図１８】　実施例２の化合物を有する電気化学セルの放電曲線を示す。

【図１９】　実施例９のスピネル化合物のＸ線回折パターンを示す。

【図２０】　図２０Ａ及び２０Ｂは夫々実施例９の化合物を電極として有する本発明の電気化学セルの放電及び充電曲線を示す。
【図２１】　実施例９の電極を有する本発明の電気化学セルの電極容量対サイクル数のプロットを示す。
【図２２】　実施例１０のスピネル化合物のＸ線回折パターンを示す。
【図２３】　実施例１０の化合物を電極として有する本発明の電気化学セルの充電及び放電曲線を示す。
【図２４】　実施例１０の電極を有する本発明の電気化学セルの電極容量対サイクル数のプロットを示す。
【図２５】　本発明の電気化学セルの側断面図である。
【符号の説明】
１０　セル
１２　ハウジング
１４　アノード端末
１６　カソード端末
１８　セパレータ
２０　アノード
２２　カソード
２４　電解質

【図１】

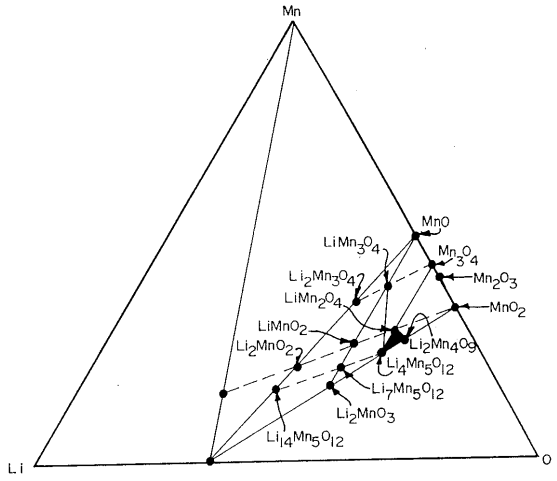


FIG 1

【図２】

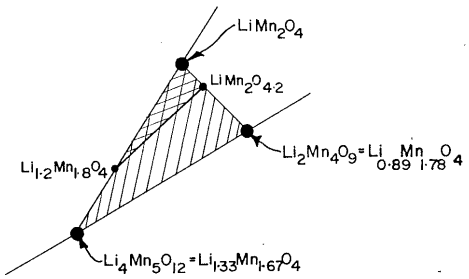


FIG 2

【図３】

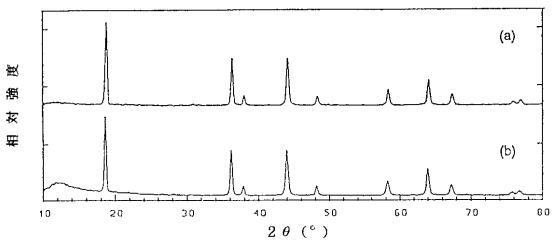


FIG 3

【図４】

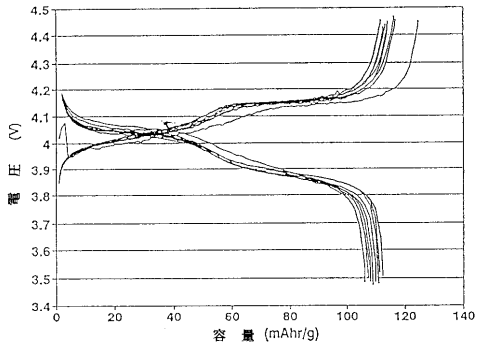


FIG 4

【図５】

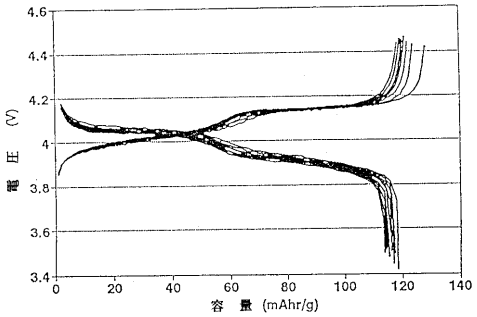


FIG 5

【図６】

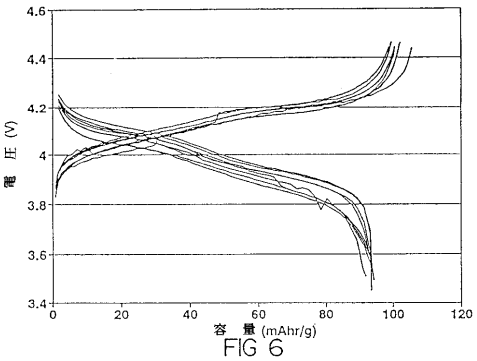


FIG 6

【図７】

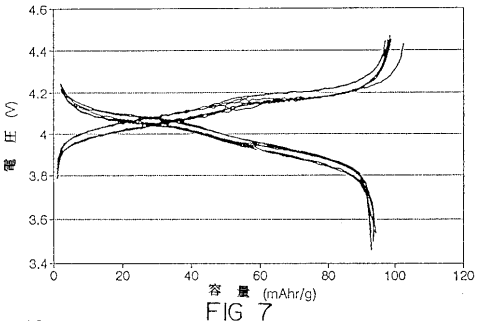


FIG 7

【図８】

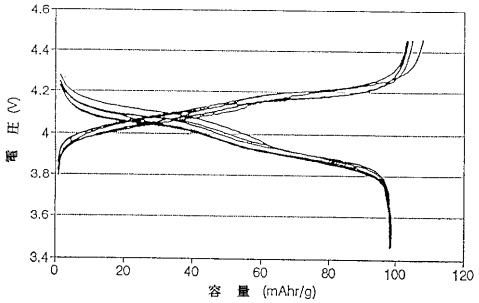


FIG 8

【図９】

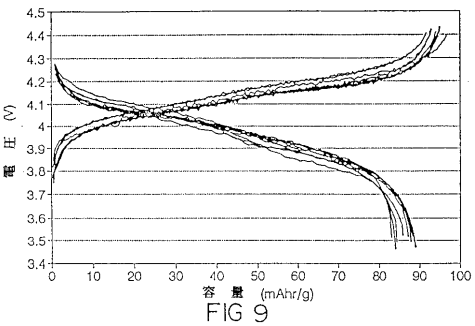
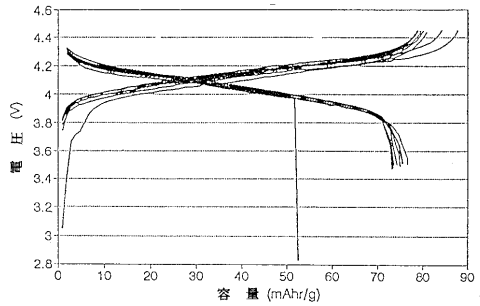


FIG 9

【図１０】



【図１１】

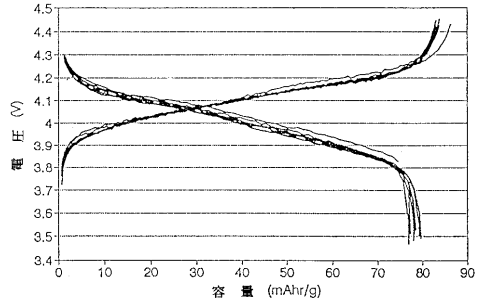


FIG 11

【図１２】

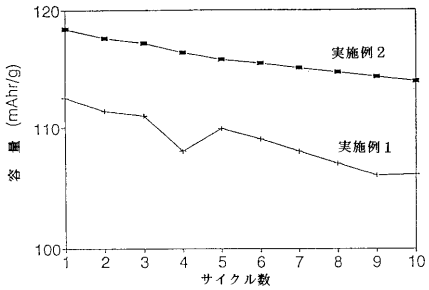


FIG 12

【図１３】

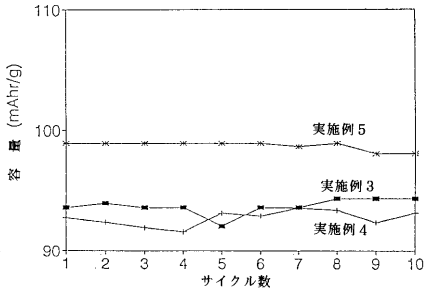


FIG 13

【図１４】

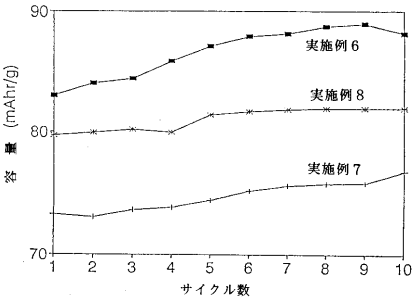


FIG 14

【図１５】

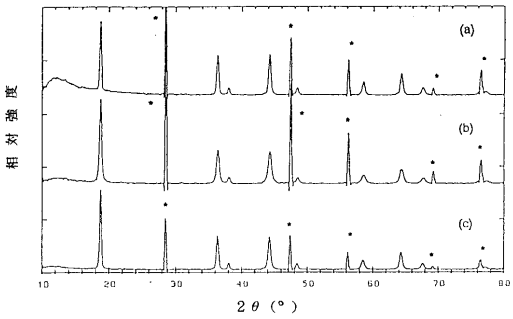


FIG 15

【図１６】

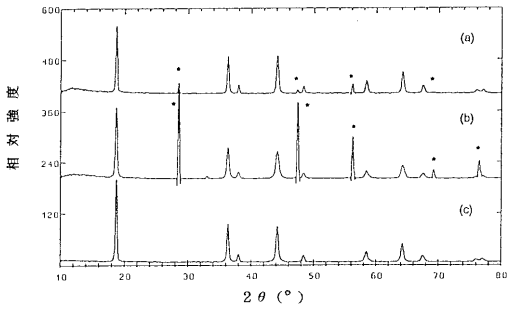


FIG 16

【図１７】

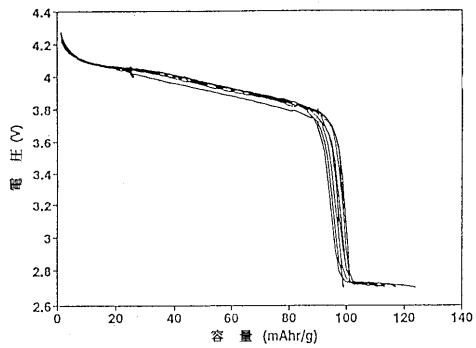


FIG 17

【図１８】

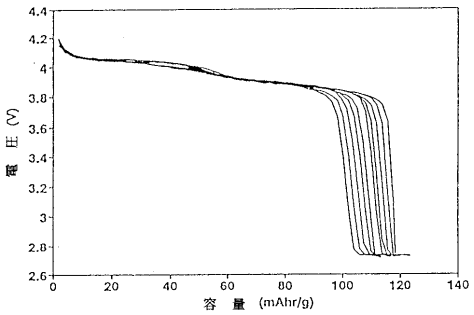


FIG 18

【図１９】

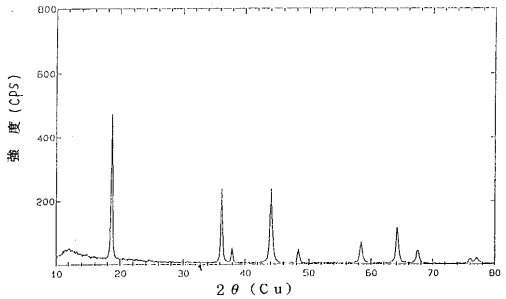


FIG 19

【図２０】

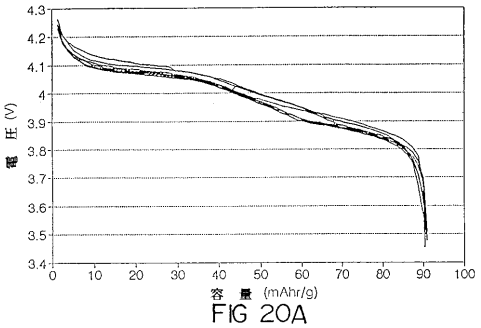
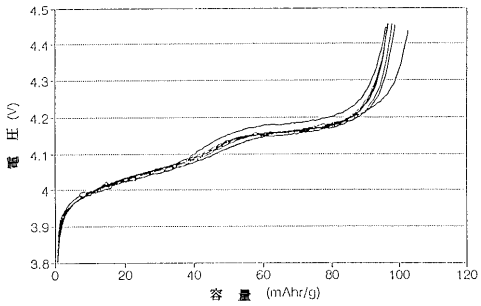


FIG 20A



B

【図２１】

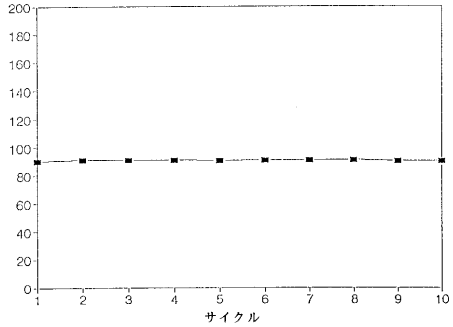


FIG 21

【図２２】

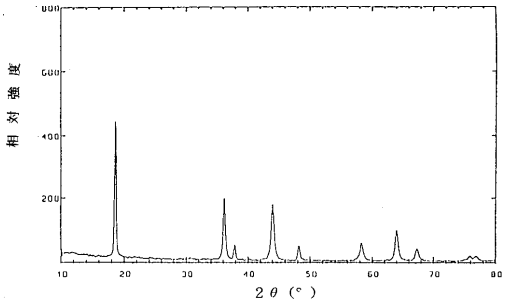


FIG 22

【図２３】

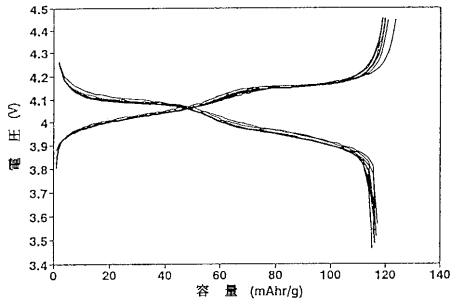


FIG 23

【図２４】

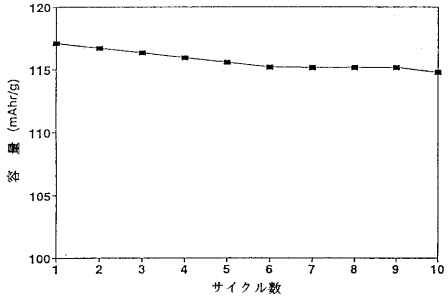


FIG 24

【図２５】

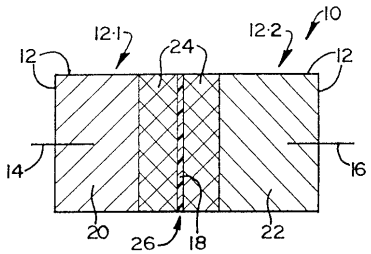


FIG 25

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル・メイクピース・タツキレイ
南アフリカ共和国、トランスバール・プロビンス、プレトリア、リンウツド・リツジ、カリベイア・ストリート・１５３
(72)発明者 ロザリンド・ジユーン・ガモウ
南アフリカ共和国、トランスバール・プロビンス、プレトリア、ガースフオンテイン、アルバート・アダムソン・ストリート・３４１

合議体
審判長 吉水 純子
審判官 高木 康晴
審判官 柳 和子

(56)参考文献 特開平２－３７６６５（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１７９０５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M4/58
H01M4/02
H01M10/40