

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-85720
(P2005-85720A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	4 G O 4 8
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	5 H O 5 0
// CO 1 G 53/00	CO 1 G 53/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-319552 (P2003-319552)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成15年9月11日 (2003.9.11)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100088328 弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	野口 健宏 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で広範囲の充放電レートで使用可能なリチウムイオン二次電池及びそのために好適な正極を提供する。

【解決手段】 $Li [M^1_m M^2_{2-m}] O_4$ (M^1 はNi、Cr、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種、 $0.4 < m < 1.1$ 、 M^2 はMn、Ti及びSiからなる群から選ばれる少なくとも1種)で示され、Liに対して4.5V以上の電位でLiを放出および吸蔵するスピネル構造の複合酸化物と、 $Li [X_x Z_z M n_{1-x-z}] O_2$ (XはNi、Cr、Fe、Co及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種、ZはLi、Al及びMgからなる群から選ばれる少なくとも1種、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.3$ 、 $0.1 \leq x + z \leq 0.5$)で示される層状構造の複合酸化物とを含むリチウムイオン二次電池用正極。この正極を有するリチウムイオン二次電池。

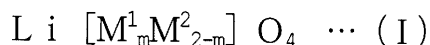
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



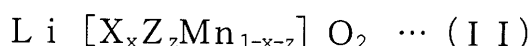
(式中、 M^1 はNi、Cr、Fe、CoおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 $0.4 < m < 1.1$ であり、 M^2 はMn、TiおよびSiからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。)

で示され、Liを放出および吸蔵するスピネル構造の複合酸化物と、

10

式 (II)

【化 2】



(式中、XはNi、Cr、Fe、CoおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、ZはLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0 < z < 0.3$ 、かつ、 $0.1 < x + z < 0.5$ である。)

で示される層状構造の複合酸化物と

を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

20

【請求項 2】

前記式 (I) において、 M^1 が少なくともNiを含む請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 3】

前記式 (I) において、 M^1 がNiであり、 $0.4 < m < 0.6$ である請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 4】

前記式 (I) において、 M^2 がMnとTiを含み、 M^2 中のTiの組成比率が0原子%を超え20原子%以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のリチウムイオン二次電池用正極。

30

【請求項 5】

前記式 (I) において、 M^2 がMnである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 6】

前記式 (II) において、XがNiであり、 $0.1 < x < 0.5$ であり、ZがLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、 $0 < z < 0.2$ である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項 7】

前記式 (II) において、XがCrであり、 $0.1 < x < 0.5$ であり、ZがLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、 $0 < z < 0.3$ である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のリチウムイオン二次電池用正極。

40

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか一項記載のリチウムイオン二次電池用正極を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に用いられる正極に関する。また、本発明はリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

50

リチウムイオン二次電池は、小型で大容量であるという特長を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の電源として広く用いられている。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、現在、 LiCoO_2 が主に利用されているが、充電状態の安全性が必ずしも充分ではない上、 Co 原料の値段が高く、現在、これに代わる新たな正極活物質の探索が精力的に進められている。

【0003】

リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を高める方法としては幾つか考えられるが、その中でも電池の動作電位を上昇させることが有効な手段である。従来のコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムを正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池では、動作電位は何れも4V級（平均動作電位 = 3.6 ~ 3.8 V : 対リチウム電位）となる。これは、 Co イオンもしくは Mn イオンの酸化還元反応（ $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{4+}$ もしくは $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ ）によって発現電位が規定されるためである。これに対し、たとえばマンガン酸リチウムの Mn を Ni 等により置換したスピネル化合物を活物質として用いることにより、5V級の動作電位を実現できることが知られている。具体的には、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ 等のスピネル化合物を用いることにより、4.5V以上の領域に電位プラトーを示すことが知られている（特許文献1）。こうしたスピネル化合物においては、 Mn は4価の状態が存在し、 $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元によって動作電位が規定されることとなる。この電圧はリチウムに対しておよそ4.7Vである。理論的には、 $\text{Li}[\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{1.5}]\text{O}_4$ の組成の場合に、全ての Ni が2価となり、全ての Mn が4価となることとなる。このため、 $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{4+}$ の酸化還元を最大限に利用するためには、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ とした場合には、 $x = 0.5$ が最も好ましいが、 x が0.4以上0.6以下の範囲であれば、高いエネルギー密度が得られることとなる。また、 $\text{Li}[\text{CoMn}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{CrMn}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Cu}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ なども同様に、 Li 金属に対して4.5V以上の電位で充放電することが知られている。 Co 、 Fe 、 Cr の場合には、 $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元によって動作電位が規定されることとなる。 Co 、 Fe 、 Cr の場合の充放電電位は、それぞれ、約5.1V、約5.0V、約4.9Vである。これらの場合、理論的には $\text{LiM}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ の組成において、 $\text{M}^{3+} \rightleftharpoons \text{M}^{4+}$ （ M は Co 、 Fe または Cr ）の酸化還元が最大限に使用されることとなり、高いエネルギー密度が得られる。 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ とした場合には、 $x = 1.0$ が最も好ましいが、 x が0.9以上1.1以下の範囲であれば、4.5V以上の電位で高容量が得られることとなる。理論的な容量は約150mAh/gであるが、実際には、スピネルの作製が難しいこと、 Mn 以外のサイトに置換元素が挿入されることなどが発生するため、4.5V以上の放電容量は100mAh/g程度にとどまっている。 Cu の場合には、 $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ の酸化還元によって動作電位が規定されることとなる。充放電電位はおよそ4.9Vである。この場合には、例えば $\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ において、全ての Cu が2価であり、全ての Mn が4価である。しかし、 Li 挿入脱離によって、 $\text{Li}[\text{Cu}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{1.5}]\text{O}_4 \rightleftharpoons 0.5\text{Li} + \text{Li}_{0.5}[\text{Cu}^{3+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{1.5}]\text{O}_4$ に示すように、スピネルに対して半分のモル数の Li の脱離しか行えないこととなる。このため、 Cu で置換したものは、高容量が得られていない。一方、他の組成として、例えば、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ と LiCoMnO_4 を固溶させた組成 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5x}\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_{1.5x+(1-x)}]\text{O}_4$ などでは、 Mn の価数変化に変わり、 Ni の価数変化と Co の価数変化の両方が可能となる。このため、4.5V以上の放電領域で、100mAh/g以上の高い容量の正極活物質が得られることとなる。このように、 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ M : Ni 、 Co 、 Cr 、 Fe 、または Cu 、 $0.4 < x < 1.1$ ）において、4.5V以上で高い容量が得られることとなる。

10

20

30

40

【0004】

一方、電池の信頼性を考慮すると、現状では、4.9V以上では電解液の劣化が著しいために、4.9V以上の電位で充放電する Co 、 Cr 、 Fe 、 Cu で置換された $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ $0.4 < x < 1.1$ ）は、電池の信頼性が十分に保つことが困難である。N

50

iのみで置換されたものでは4.5V以上4.9V以下の範囲に充放電領域を持つために、信頼性などを考慮すると、Niのみのものが最適である。このような点から、現状では、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 0.6$) が好ましい。

【0005】

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ は容量が130mAh/g以上であり、平均動作電圧はLi金属に対して4.6V以上である。 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ の場合には正極に蓄積できるエネルギー密度は、 LiCoO_2 よりも高い。このような理由から、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ は、将来の正極材料として有望である。また、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ などのスピネル構造は、-20℃のような低温においても、90%以上のエネルギー密度が得られる。スピネル構造の正極活物質はイオン伝導性が高いために、広範囲の温度と充放電レートで使用可能である。

10

【0006】

また、特許文献2に、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.4 < x < 0.6$)のMnをTiやSiで置換したものにおいても、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と同等以上の充放電電圧で高い容量が得られることが示されており、MnをTiやSiで置換したものにおいても、同様の効果が期待される。

【0007】

別の高エネルギー密度材料の候補として LiNiO_2 や $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ のようなNiを主体とした層状構造の複合酸化物がある。この材料は、放電容量が200mAh/g程度と高容量であることが長所であるが、充電時の結晶安定性に劣り、充電状態における電池の信頼性向上が望まれている。また、充放電範囲が3Vから4.3V程度であり、特に3.3V以下の領域が大きいために、 LiCoO_2 を使用した電池と比較して、低電位である。

20

【0008】

別の高エネルギー密度の正極材料として、 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ などの層状構造を有する正極活物質が近年報告されている(例えば、非特許文献1、非特許文献2)。これらの材料は、 LiMO_2 の形で示され、Li層とM層とO層の層状構造の材料である。これらの材料では、充電終止電圧が4.8V程度であり、従来の層状構造の正極活物質よりも充電終止電圧が高く、エネルギー密度が高いという長所がある。ところが、 $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ や $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ などのMn含有層状構造の正極活物質は、45℃のような高温や、0.025C(ある容量の電池を一定の電流で放電させたとき、ちょうど1時間で放電が終わるときの電流を1Cという。)のような低い充放電レートにおいては、200mAh/g以上の高容量が得られるが、温度が20℃の場合や0.5C以上のような高い充放電レートにおいては、10%~30%程度容量が低下することが課題であることが検討の結果わかってきた。これらの特性は、Mn含有層状構造のイオン伝導性や電子伝導性が低いことに起因していると考えられ、通常使用する電池の特性として改善の余地を有していた。

30

【0009】

また、別の技術として、正極活物質を混合して使用する技術の例が、いくつかある。例えば、 LiMn_2O_4 と $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)の混合が特許文献3において開示されている。このような混合においては、正極活物質の組み合わせが重要である。例えば、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ は過充電状態では結晶構造が不安定であるという短所があるが、高容量という長所がある。一方 LiMn_2O_4 は容量がやや小さいが充電時の安全性が高いという長所があり、このような短所を混合により補っている。また、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ の添加によりMn溶出が低減され高い信頼性が得られることが示されている。

40

【0010】

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような、スピネル材料は4.5V以上の高電圧で充放電が行われる。このような高い電位においては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような正極活物質

50

は過充電状態であり、相転移を伴った容量の低下により、電池の信頼性などが劣る可能性がある。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄とLiNiO₂の混合例としては特許文献4などに例があり、過充電状態に急激になることを防止する効果が示されているが、4.5V以上の電位でLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の充放電を電池の容量として使用することは示されていない。また、別の例として、特許文献5、特許文献6に、同様の効果が示されているが、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の4.5V以上の充放電容量を使用することは示されていない。

【特許文献1】特開平9-147867号公報

【特許文献2】特開2003-197194号公報

【特許文献3】特許2996234号公報

【特許文献4】特開2002-208441号公報

10

【特許文献5】特開2001-357851号公報

【特許文献6】特開2002-343355号公報

【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society, 149(11) A1454-A1459 (2002)

【非特許文献2】Electrochemical and State Letters, 4(11) A191-A194 (2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

発明者らの検討の結果、4.5V以上で充放電するスピネル正極材料と、Li(Ni_xCo_{1-x})O₂ (0 < x < 1)などを混合させて、4.9V程度の充電電圧で充放電させた場合には、Li(Ni_xCo_{1-x})O₂の充放電容量が低下することが分かった。このため、高エネルギー密度化を目的として、4.5V以上で充放電するスピネル材料とNi、Coを主体とする層状構造の材料を混合しても電池の信頼性に劣ることが分かった。

20

【0012】

本発明は、広範囲の温度と充放電レートにおいて、信頼性が高く、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。また本発明は、このように優れたリチウムイオン二次電池を構成するに好適なりチウムイオン二次電池用正極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

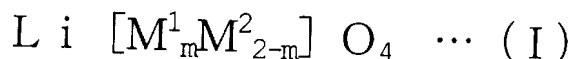
30

【0013】

本発明によれば、式(I)

【0014】

【化1】



【0015】

(式中、M¹はNi、Cr、Fe、CoおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、0.4 < m < 1.1であり、M²はMn、TiおよびSiからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。)

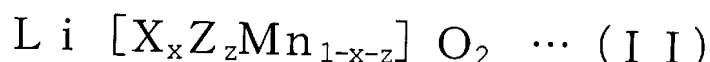
40

で示され、Liに対して4.5V以上の電位でLiを放出および吸蔵するスピネル構造の複合酸化物と、

式(II)

【0016】

【化2】



【0017】

50

(式中、XはNi、Cr、Fe、CoおよびCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、ZはLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0 < z < 0.3$ 、かつ、 $0.1 < x + z < 0.5$ である。)で示される層状構造の複合酸化物とを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極が提供される。

【0018】

前記式(I)において、 M^1 が少なくともNiを含むことが好ましい。

【0019】

前記式(I)において、 M^1 がNiであり、 $0.4 < m < 0.6$ であることが好ましい。

【0020】

前記式(I)において、 M^2 がMnとTiを含み、 M^2 中のTiの組成比率が0原子%を超え20原子%以下であることが好ましい。

【0021】

前記式(I)において、 M^2 がMnであることが好ましい。

【0022】

前記式(II)において、XがNiであり、 $0.1 < x < 0.5$ であり、ZがLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、かつ、 $0 < z < 0.2$ であることが好ましい。

【0023】

前記式(II)において、XがCrであり、 $0.1 < x < 0.5$ であり、ZがLi、AlおよびMgからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、かつ、 $0 < z < 0.3$ であることが好ましい。

【0024】

本発明により、上記リチウムイオン二次電池用正極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

【0025】

本発明においては、式(I)で示されるLiを放出および吸蔵するスピネル構造の複合酸化物と、式(II)で示される層状構造(層状結晶)の複合酸化物とがいずれも正極活物質として機能する(以下、前者を第一の正極活物質、後者を第二の正極活物質という)。本発明においては、高い充放電レートと広い温度範囲で使用可能な第一の正極活物質を含むことによって、イオン伝導性が低い第二の正極活物質の欠点を補い、さらに、高いエネルギー密度を有する第二の正極活物質を第一の正極活物質と混合して使用することによって、広い範囲の充放電レートや温度での電池の高エネルギー密度化を図ったものである。

【0026】

式(I)で示される第一の正極活物質においては、 M^1 はNiであることがより好ましい。Niは充放電電位の範囲が、4.5V以上4.9V以下であるのに対して、Co、Fe、CrまたはCuは充放電電位の範囲が4.8V以上5.2V以下であるため、Co、Fe、CrまたはCuを使用した場合には、電解液の分解により長期信頼性が影響を受けることがある点で不利だからである。

【0027】

M^1 がNiである場合には、mが0.4より大きく0.6より小さい範囲で120mAh/g以上の高い容量が得られるため、この範囲であることが好ましい。

【0028】

M^2 がMnとTiを含み、 M^2 のうちの0原子%を超え20原子%以下の範囲でTiを含むことが可能である。この範囲においては高い容量が保たれるが、この範囲からはずれると容量が低下する点で不利である。

【0029】

式(II)で示される第二の正極活物質においては、充放電によるリチウムの放出吸蔵

10

20

30

40

50

時に X が価数変化している。このため、X の量が少ないと容量が低下し、大きいと充放電電位が低下したり、逆に容量が低下する場合がある。このため好ましくは、x は 0.1 より大きく 0.5 以下である。Z が存在することによって、充放電時の結晶の安定性が増加する。ただし、Z の存在量が大きいと、容量が低下する場合がある。このため、z は 0 以上 0.3 未満であることが好ましい。

【0030】

本発明では、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{CoMn}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{CrMn}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{FeMn}]\text{O}_4$ などの 5V 級スピネルと呼ばれる正極活物質と、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Cr}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ などの Mn を含有した層状構造の正極活物質の両方が正極に含まれる。5V 級スピネルは、Li に対して 4.5V 以上 5.2V 以下の電圧範囲で Li の放出吸蔵が行われるものであり、Mn などを主体としていることから安価であり、スピネル構造は充電時の Li 放出時の結晶安定性が高いため、電池としての安全性が高く、また、スピネル構造に起因してリチウムイオン伝導性が高いため、高い充放電レートでの使用が可能であるという長所がある。一方、Mn を含有した層状構造の正極活物質は、放電容量が 200mAh/g 以上であり、充電終止電圧が 4.8V 程度である。しかし、過充電時の結晶の構造安定性が比較的低いことと、イオン伝導性が比較的低いために、高い充放電レートでの使用に課題がある。

10

【0031】

このような特性から、Mn 含有層状構造の正極活物質に、5V 級スピネルを混合することによって、イオン伝導性の低さを補うことが可能である。また、5V 級スピネルは充電終止電圧が 4.8V から 5.2V 程度であるが、この電圧は、Mn 含有層状構造の充電終止電圧と非常に近い位置であるため、式 (II) で示される層状構造の充電時の結晶構造不安定性に起因した容量低下などが起こりにくいことも非常に重要である。特に $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ や $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ などの Ni の価数変化を利用したスピネル材料は充電終止電圧が 4.8 ~ 4.85V 程度であり、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ や $\text{Li}[\text{Cr}_{0.2}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ などの充電終止電圧の 4.8V と非常に近いために、組み合わせとして好ましい。

20

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、第一の正極活物質として前述の 4.5V 以上で Li を吸蔵放出するスピネル構造の複合酸化物を含み、第二の正極活物質として前述の Mn を含む層状構造の複合酸化物を含む正極とすることで、充電終止電圧を 4.5V 以上とすることができ、130mAh/g 以上の高容量を得ることができ、高エネルギー密度が得られ、広い範囲の充放電レートで使用可能であり、信頼性の高いリチウムイオン二次電池が得られる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下に本発明のリチウムイオン二次電池の一実施形態について説明する。なお、リチウムイオン二次電池とは、正極と負極にそれぞれリチウムを吸蔵放出が可能な正極活物質が存在し、電解液内をリチウムイオンが移動することによって、動作する電池のことであり、負極活物質に、炭素材料などようにリチウムイオンを吸蔵放出する材料のほか、Li などの金属材料を使用する場合も含めたものである。

40

【0034】

リチウムイオン二次電池は、リチウム含有金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を持つ負極を主要構成要素とし、必要に応じ正極と負極の間に電氣的接続を起こさないようなセパレータが挟まれ、正極と負極はリチウムイオン伝導性の電解液に浸った状態であり、これらが電池ケースの中に密閉された状態となっている。固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータに替えてこれら電解質を電極間に介在させる形態にすることもできる。

【0035】

50

正極と負極に電圧を印加することにより正極活物質からリチウムイオンが放出し、負極活物質にリチウムイオンが吸蔵され、充電状態となる。また、正極と負極の電氣的接触を電池外部で起こすことにより、充電時と逆に、負極活物質からリチウムイオンが放出され、正極活物質にリチウムイオンが吸蔵されることにより、放電が起こる。

【0036】

次に正極活物質の作製方法について説明する。正極活物質の作製原料として、Li原料には、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 などを用いることができるが、 Li_2CO_3 、 LiOH などのリチウム塩が、遷移金属原料との反応性が高く、 CO_3 基、 OH 基は、焼成時に CO_2 、 H_2O の形で揮発し、正極活物質へ悪影響を及ぼさないことから、好ましい。Mn原料としては、電解二酸化マンガン(EMD)、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、化学的
10 二酸化マンガン(CMD)等の種々のMn酸化物、 MnCO_3 、 MnSO_4 などを用いることができる。Ni原料としては、 NiO 、 Ni(OH)_2 、 NiSO_4 、 $\text{Ni(NO}_3)_2$ などが使用可能である。Ti原料としては、 Ti_2O_3 、 TiO_2 などのTi酸化物、Ti炭酸塩、Ti水酸化物、Ti硫酸塩、Ti硝酸塩などが使用可能である。Cr原料としては、 Cr_2O_3 などのCr酸化物、Cr炭酸塩、Cr水酸化物、Cr硫酸塩、Cr硝酸塩などが使用可能である。Co原料としては、 Co_2O_3 などのCo酸化物、Co炭酸塩、Co水酸化物、Co硫酸塩、Co硝酸塩などが使用可能である。Cu原料としては、CuOなどのCu酸化物、Cu炭酸塩、Cu水酸化物、Cu硫酸塩、Cu硝酸塩などが使用可能である。Fe原料としては Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの酸化物、 Fe(OH)_2 、 FeCO_3 、 FeNO_3 などが使用可能である。Al原料としては Al_2O_3 、 Al(OH)_3 などが使用
20 可能である。Mg原料としては MgO 、 Mg(OH)_2 などが使用可能である。Si原料としては SiO 、 SiO_2 などが使用可能である。

【0037】

それぞれの元素原料は、焼成時に元素拡散が起こり難い場合があり、原料焼成後、各元素の酸化物が異相として残留してしまうことがある。このため、各元素原料を水溶液中に溶解混合させた後、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩などの形で析出させた混合物を原料として用いることが好ましい。また、このような混合物を焼成させた混合酸化物を用いることも可能である。このような混合物を原料として用いた場合、各元素が原子レベルで良く拡散しており、異相の少ない結晶の作製が容易となる。

【0038】

必要に応じ、これらの原料を目的の金属組成比となるように秤量して混合する。混合は、ボールミルなどにより粉碎混合することができる。混合粉を500 から1200 の温度で、空气中または酸素中で焼成することによって正極活物質を得ることができる。焼成温度は、それぞれの元素を拡散させるためには高温である方が望ましいが、焼成温度が高いと酸素欠損を生じ、電池特性に悪影響がある場合がある。このことから、最終焼成過程では500 から900 程度であることが望ましい。

【0039】

得られたリチウム金属複合酸化物の比表面積は $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きいほど、結着剤が多く必要であり、正極の容量密度の点で不利になるからである。また、比表面積が小さいと電解液と正極活物質間のイオン伝導が低下する場合がある。

【0040】

得られた正極活物質を、導電付与材と混合し、結着剤によって集電体上に形成することにより、正極集電体に正極を形成することができる。導電付与材の例としては、グラファイト、アセチレンブラック、繊維状炭素などの炭素材料の他、Alなどの金属物質、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。集電体としてはAlなどを主体とする金属薄膜を用いることができる。

【0041】

10

20

30

40

50

好ましくは導電付与材の添加量は1～10質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）程度であり、結着剤の添加量も1～10質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）程度が好ましい。これは、活物質質量の割合が大きい方が質量あたりの容量が大きくなるためである。一方、導電付与材と結着剤の割合が小さいと、電子伝導性に劣ったり、電極剥離しやすくなったりする傾向があるという点で不利である。正極活物質の割合（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）は、70質量%以上99質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、88質量%以上97質量%以下である。正極活物質の割合が小さいと、電池のエネルギー密度の面で不利となる。活物質の割合が多いと、導電付与材と結着剤の質量あたりの割合が低くなり、電子伝導性に劣ったり、電極剥離しやすくなったりする傾向があるという点で不利である。

10

【0042】

本発明における電解液溶媒としては、非水電解液を用いることができ、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1、2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1、3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1、3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用できる。また、ポリマーなどを添加して電解液溶媒をゲル状に固化したものをを用いてもよい。これらのうち、高電圧での安定性や、溶媒の粘度の点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用することが好ましい。

20

30

【0043】

これらの電解液溶媒にはリチウム塩を電解液支持塩として溶解させることができる。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl などがあげられる。電解質濃度は、たとえば0.5mol/lから1.5mol/lとする。濃度が高いと密度と粘度が増加する傾向があり、濃度が低いと電気伝導率が低下することがある。

【0044】

負極活物質としてはリチウムを吸蔵放出可能な材料が用いられ、グラファイトまたは非晶質炭素等の炭素材料、Li金属、Si、Sn、Al、 SiO 、 SnO などを単独または混合して用いることができる。

40

【0045】

負極活物質を導電付与材とともに結着剤によって集電体上に形成させることにより、負極集電体に負極を形成することができる。導電付与材の例としては、炭素材料の他、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。集電体としてはCuなどを主体とする金属薄膜を用いることができる。

【0046】

50

リチウムイオン二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって製造することができる。

【0047】

電池形状には本発明による制限がなく、セパレータを挟んで対向した正極、負極を巻回型、積層型などの形態を取ることが可能であり、セルには、コイン型、ラミネートパック、角型セル、円筒型セルを用いることができる。図1に電池の例としてコインタイプのセルの形態を示す。図1に示された電池では、正極活物質を含む層状の正極1が正極集電体3上に形成され、負極活物質を含む層状の負極2が負極集電体4上に形成され、正極と負極の間にセパレータ5が挟まれる。正極集電体に接する正極外装缶6と負極集電体に接する負極外装缶7がパッキング8とともに内部を密閉する。内部には電解液が封入される。

10

【実施例】

【0048】

〔実施例1〕

図1に示す構成のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0049】

正極活物質として、以下の試料を作製し、これらの正極を用いた電池を作製し、評価を行った。試料1および2は、式(I)で表されるものであり、試料3~8は式(II)で示されるものであり、試料9はいずれにも該当しないものである。

20

(試料1) $Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O_4$

(試料2) $Li[Ni_{0.5}Mn_{1.35}Ti_{0.15}]O_4$

(試料3) $Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$

(試料4) $Li[Co_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$

(試料5) $Li[Ni_{0.33}Li_{0.1}Mn_{0.57}]O_2$

(試料6) $Li[Cr_{0.2}Li_{0.1}Mn_{0.7}]O_2$

(試料7) $Li[Ni_{0.45}Al_{0.05}Mn_{0.5}]O_2$

(試料8) $Li[Ni_{0.45}Mg_{0.05}Mn_{0.5}]O_2$

(試料9) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$

(正極の作製)

30

原料 MnO_2 、 NiO 、 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ を目的の金属組成比になるように秤量し、粉碎混合した。混合後の粉末を850で8時間焼成した。 $Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O_4$ (試料1)、 $Li[Ni_{0.5}Mn_{1.35}Ti_{0.15}]O_4$ (試料2)の結晶構造は、ほぼ単相のスピネル構造であり、 $Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ (試料3)、 $Li[Co_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ (試料4)、 $Li[Ni_{0.33}Li_{0.1}Mn_{0.57}]O_2$ (試料5)、 $Li[Cr_{0.2}Li_{0.1}Mn_{0.7}]O_2$ (試料6)、 $Li[Ni_{0.45}Al_{0.05}Mn_{0.5}]O_2$ (試料7)、 $Li[Ni_{0.45}Mg_{0.05}Mn_{0.5}]O_2$ (試料8)、 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O_2$ (試料9)は、ほぼ単層の層状構造であることを確認した。

【0050】

40

作製した正極活物質を所定の比率で混合したものと導電付与材である炭素材料のアセチレンブラックを混合し、N-メチルピロリドンにポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶かしたものに分散させスラリー状とした。正極活物質、導電付与材、結着剤の質量比は88/6/6とした。Al集電体上にスラリーを塗布した。その後、真空中で12時間乾燥させて、電極材料とした。電極材料は直径12mmの円に切り出した。その後、 $3t/cm^2$ で加圧成形した。

【0051】

(負極の作製)

負極活物質としてLi金属を用いた。Cu製の集電体の上にリチウム金属ディスクを配置させ、直径13mmの円に切り出すことにより、負極活物質層が設けられた負極集電体

50

を得た。

【0052】

(電池の作製)

正極と負極がセパレータを挟んで電氣的接触がない状態に対向配置させ、コインセル内に配置し、電解液を満たして密閉した。セパレータにはポリプロピレンのフィルムを使用した。電解液は、電解液溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を40:60(容量比)で混合したものを、電解液支持塩にはLiPF₆を使用し、支持塩濃度は1mol/lとした。

【0053】

以上のようにして作製した電池について電池特性を評価した。評価は20℃の恒温槽中で行った。評価の際、0.025Cと0.5Cの充電レートで4.9Vまで充電を行い、それぞれ、0.025Cと0.5Cの放電レートで3Vまで放電を行った。試料1と試料5を混合して作製した試料の結果を表1に示す。

【0054】

以下の表において組成に関する%は質量%を表す。

【0055】

【表1】

表1

		正極活物質	放電容量 [mAh/g] (0.025C評価時)	放電容量 [mAh/g] (0.5C評価時)
比較例 1-1	電池1	Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料1)	135	134
比較例 1-2	電池2	Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料5)	202	150
実施例 1-1	電池3	20% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料1) +80% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料5)	187	172
実施例 1-2	電池4	40% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料1) +60% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料5)	174	171
実施例 1-3	電池5	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料1) +40% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料5)	161	158
実施例 1-4	電池6	80% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料1) +20% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料5)	148	146

【0056】

表1から明らかなように、電池1のようにスピネル構造を有するLi[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄は、充電レート、放電レートをそれぞれ、0.025Cと0.5Cで評価した場合の放電容量の差がほとんど見られなかったのに対して、電池2のようにLi[Ni_{0.33}Li_{0.1}Mn_{0.57}]O₂を単独で使用した場合には、レートによる放電容量の差が非常に大きかった。また、電池3から電池6のようにLi[Ni_{0.33}Li_{0.1}Mn_{0.57}]O₂にLi[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄を添加することによって、充電レートと放電レートを、0.5Cと0.025Cとした場合の放電容量の差が減少することが確認された。実用的な電池では、0.5C以上の電流で使用される場合が多いが、Li[Ni_{0.33}Li_{0.1}Mn_{0.57}]O₂は、低いレートでは非常に高い容量が得られるものの、実用的なレートでは低い容量となることが確認された。一方、Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄のような高いレートで十分な放電容量が得られる正極活物質を混合することで、0.5C以上のレートにおいても高い放電容量が得られることが確認された。以上のような結果から、0.5Cの充放電レートで、より高い容量を得るためには、第一の正極活物質(I)と第二の正極活物質(II)の

割合は、全質量（第一および第二の正極活物質の合計質量）のうち、第一の正極活物質の割合は、好ましくは10質量%以上80質量%以下であり、さらに好ましくは、20質量%以上70質量%以下である。第一の正極活物質（I）と第二の正極活物質（II）の、モル比に換算すると、全モル数（第一および第二の正極活物質の合計モル数）のうち第一の正極活物質の割合は、好ましくは、15モル%以上90モル%以下であり、さらに好ましくは30モル%以上85モル%以下である。

【0057】

〔実施例2〕

試料1から試料9を所定の比率で混合して作製した正極活物質を使用した以外は実施例1と同様に電池を作製し、サイクル特性を評価した。45において、充電レート0.5Cで4.9Vまで充電し、放電レート0.5Cで3Vまで放電する充放電サイクルを50サイクル繰り返した後に、50サイクル目の放電容量と初回の放電容量を測定した。結果を表2に示す。比較例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ （試料9）を $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ （試料1）に混合した正極を使用した電池の測定結果を表2の電池8に示す。

10

【0058】

【表 2】

表 2

		正極活物質	初回放電容量 [mAh/g]	45°C、50サイクル 後の放電容量 [mAh/g] (容量維持率)
比較例 2-1	電池 7	Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1)	1 3 5	1 2 6 (9 3%)
比較例 2-2	電池 8	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) + 40% Li[Ni _{0.8} Co _{0.2}]O ₂ (試料 9)	1 7 4	1 0 2 (5 9%)
実施例 2-1	電池 9	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) + 40% Li[Ni _{0.5} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 3)	1 6 5	1 5 0 (9 1%)
実施例 2-2	電池 10	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) + 40% Li[Co _{0.5} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 4)	1 6 0	1 4 4 (9 0%)
実施例 2-3	電池 11	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) +40% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料 5)	1 7 5	1 6 6 (9 5%)
実施例 2-4	電池 12	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) +40% Li[Cr _{0.2} Li _{0.1} Mn _{0.7}]O ₂ (試料 6)	1 8 0	1 6 9 (9 4%)
実施例 2-5	電池 13	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) +40% Li[Ni _{0.45} Al _{0.05} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 7)	1 6 3	1 5 0 (9 2%)
実施例 2-6	電池 14	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.5}]O ₄ (試料 1) +40% Li[Ni _{0.45} Mg _{0.05} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 8)	1 6 1	1 4 8 (9 2%)
比較例 2-3	電池 15	Li[Ni _{0.5} Mn _{1.35} Ti _{0.15}]O ₄ (試料 2)	1 3 7	1 2 9 (9 4%)
実施例 2-7	電池 16	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.35} Ti _{0.15}]O ₄ (試料 2) +40% Li[Ni _{0.5} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 3)	1 6 6	1 5 3 (9 2%)
実施例 2-8	電池 17	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.35} Ti _{0.15}]O ₄ (試料 2) +40% Li[Co _{0.5} Mn _{0.5}]O ₂ (試料 4)	1 6 1	1 4 7 (9 1%)
実施例 2-9	電池 18	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.35} Ti _{0.15}]O ₄ (試料 2) +40% Li[Ni _{0.33} Li _{0.1} Mn _{0.57}]O ₂ (試料 5)	1 7 6	1 6 7 (9 5%)
実施例 2-10	電池 19	60% Li[Ni _{0.5} Mn _{1.35} Ti _{0.15}]O ₄ (試料 2) +40% Li[Cr _{0.2} Li _{0.1} Mn _{0.7}]O ₂ (試料 6)	1 8 1	1 7 0 (9 4%)

【 0 0 5 9 】

表 2 に示すように、電池 9 から電池 1 4、および電池 1 6 から電池 1 7 のような、Mn を構成元素として含む層状構造の正極活物質と、スピネル構造の正極活物質とを混合した電池では、初回の放電容量が大きく、4 5、5 0 サイクル後の容量維持率が 9 0 % 以上であり高い信頼性が得られた。一方、Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O₂ と Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄ を混合した電池 8 においては、容量が顕著に低下した。Li[Ni_{0.8}Co_{0.2}]O₂ は、Li に対して 4 . 3 V 以上のような高電位における結晶安定性が劣る材料であるために、4 5 のような高温でかつ、Li に対して 4 . 9 V のような高電位の状態においては、相転移などによって電気化学的に不活性な構造へ転移し、容量低下したものと考えられる。一方、電池 9 から 1 4、および電池 1 6 から 1 9 のように、試料 3 から 8 の正極活物質のような Mn を主構成元素として含む層状構造の正極活物質は、Li に対して 4 . 9 V 付近でも結晶が安定であるため、Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄ のような高電位で充放電する正極活物質と混合しても、容量低下しなかったものと考えられる。また、層状構造の材料の中では、電池 1 1 から 1 4 のような一般式 (I I) の z > 0 の場合の方が、電池 9

10

20

30

40

50

および10のような $z = 0$ の場合と比較して容量維持率が高い傾向であった。これは、 z が大きい方が充放電電圧が、やや高く、高電位での結晶安定性が向上したためと考えられる。以上に示したように4.5V以上の充放電容量を有するスピネル構造の正極活物質と、Mnを主構成元素として含む層状構造の正極活物質を混合することにより、高エネルギー密度で、かつ高信頼性の電池が得られる。

【0060】

〔実施例3〕

試料1もしくは2と試料5を所定の比率で混合して作製した正極活物質を用い、負極を炭素とした以外は実施例1と同様に電池を作成した。負極活物質として天然黒鉛を用い、天然黒鉛と導電付与材である炭素とを混合し、N-メチルピロリドンにポリフッ化ビニリデン(PVDF)を溶かしたものに分散させスラリー状とした。天然黒鉛、導電付与材、結着剤の質量比は9/1/8とした。Cu集電体上にスラリーを塗布した。その後、真空中で12時間乾燥させて、電極材料とした。電極材料は直径13mmの円に切り出した。その後、 1 t/cm^2 で加圧成形して、負極集電体4および負極活物質層2とした。このように作製した電池20から26について電池のサイクル特性を評価した。45において、充放電レートを1Cで4.8Vまで充電し3V放電することを、100サイクル繰り返した後、100サイクル目の放電容量の初回放電容量に対する容量維持率を表3に示す。

【0061】

【表3】

表3

		正極活物質	45°C、100 サイクル後の 容量維持率
比較例 3-1	電池20	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ (試料2)	89%
実施例 3-1	電池21	80% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ (試料2) + 20% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ (試料5)	93%
実施例 3-2	電池22	60% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ (試料2) + 40% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ (試料5)	93%
実施例 3-3	電池23	20% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ (試料2) + 80% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ (試料5)	90%
比較例 3-2	電池24	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ (試料5)	66%
比較例 3-3	電池25	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ (試料1)	87%
実施例 3-4	電池26	80% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ (試料1) + 20% $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ (試料5)	91%

【0062】

表3に示すとおり、スピネル構造を有する $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}]\text{O}_4$ や $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ を含む電池では45での100サイクル充放電後においても高い容量維持率であることが確認された。電池24においては、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ の電子伝導性やイオン伝導性が低かったために、充放電サイクル時の抵抗増加の影響を大きく受けたために容量低下したものと考えられる。

【0063】

また、負極として非晶質炭素を用いた場合にも同様の結果であった。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

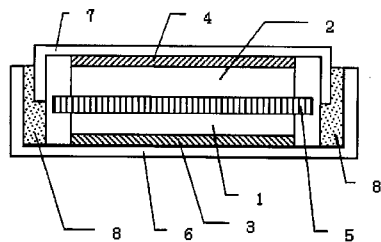
【 図 1 】 本発明の一例であるリチウムイオン二次電池の模式的断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 5 】

- 1 正極（正極活物質層）
- 2 負極（負極活物質層）
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 正極外装缶
- 7 負極外装缶
- 8 絶縁パッキング部

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 伊紀子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 沼田 達治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05

5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK18 AL02 AL06 AL12 AL18 AM03 AM04

AM05 AM07 AM16 BJ03 CJ08 HJ02

5H050 AA02 AA08 BA17 CA08 CA09 CA29 CB02 CB07 CB12 CB29

HA02