

(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2008-300180

(P2008-300180A)

(43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/50 (2006.01)	HO 1M 4/50 102	5H029
HO 1M 4/52 (2006.01)	HO 1M 4/52 102	5H050
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 103	
	HO 1M 10/00 115	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-144763 (P2007-144763)
 (22) 出願日 平成19年5月31日 (2007.5.31)

(71) 出願人 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 100095382
 弁理士 目次 誠
 (74) 代理人 100086597
 弁理士 宮▲崎▼主税
 (72) 発明者 清水 紀之
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 (72) 発明者 喜田 佳典
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

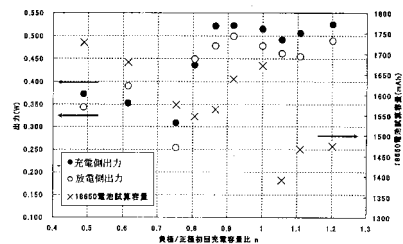
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】非水電解質二次電池において、高容量で、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】正極活物質として、遷移金属サイトにリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 $Li [Li_a Ni_x Co_y Mn_z] O_{2-b}$ (式中、 x, y, z, a 及び b は、 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 < x < 0.45$ 、 $0 < y < 0.45$ 、 $0.45 \leq z \leq 0.82$ 、 $0.1 \leq (x+y)/z \leq 1$ 、 $a+x+y+z = 1$ 、及び $0 \leq b \leq 0.25$ の関係を満足する)を用い、正極の電位が $4.45V (vs. Li/Li^+)$ 以上となるまで充電したときの正極の初回充電容量に対する負極の初回充電容量の比 n (負極/正極)が、 $0.80 \leq n \leq 1.00$ であり、正極の電位が $4.45V (vs. Li/Li^+)$ 以上となるまで初回の充電が行われることを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質として、遷移金属サイトにリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 $Li [Li_a Ni_x Co_y Mn_z] O_{2-b}$ (式中、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は、 $0 < a < 0.3$ 、 $0 < x < 0.45$ 、 $0 < y < 0.45$ 、 $0 < z < 0.82$ 、 $0 < (x + y) / z < 1$ 、 $a + x + y + z = 1$ 、及び $0 < b < 0.25$ の関係を満足する) を用い、

正極の電位が $4.45 V (vs. Li / Li^+)$ 以上となるまで充電したときの正極の初回充電容量に対する負極の初回充電容量の比 n (負極 / 正極) が、 $0.80 < n < 1.00$ であり、

正極の電位が $4.45 V (vs. Li / Li^+)$ 以上となるまで初回の充電が行われることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記式における a が、 $0.19 < a < 0.3$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記負極活物質として、炭素材料を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記初回の充電容量比 n (負極 / 正極) が、 $1 / (1 + a) < n < 1.00$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遷移金属サイトにリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、排ガスによる環境問題を解決するため、自動車のガソリンエンジンと電気モーターを併用した HEV (Hybrid Electric Vehicle) の開発が国際レベルで進められている。HEV 用電源としては、従来ニッケル水素二次電池が用いられているが、より高電圧及び高容量のリチウムイオン二次電池の実用化が待望されている。

【0003】

HEV 用途のリチウムイオン二次電池の重大な課題の一つに低コスト化が挙げられる。既に実用化されている携帯電話、カムコーダー、ノート型パソコン等の携帯用電子機器等の電源用リチウムイオン二次電池正極活物質としては、Co を含む複合酸化物が主に用いられているが、コストの面から大型の HEV 用リチウム用二次電池では、Co などの高価な金属元素の含有量が少ない正極材料が望ましい。

【0004】

また、HEV 用途のリチウムイオン二次電池において、ブレーキ回生エネルギーの回収は充電側出力、モーターへの出力は放電側出力で評価されるが、双方のバランスに優れた電池であることが好ましい。すなわち、充電側出力と放電側出力の値が近く、充放電出力のバランスに優れていることが好ましい。

【0005】

しかしながら、従来リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられてきたコバルト酸リチウム $LiCoO_2$ 、ニッケル酸リチウム $LiNiO_2$ 、リチウムマンガン酸化物 $LiMn_2O_4$ 、Ni-Co-Mn 三元系複合酸化物等の活物質は、電池内で作動する電

10

20

30

40

50

位範囲において高い電位に容量域を有するため、充電側出力よりも放電側出力の方が大きく、出力バランスの悪い電池設計になるという問題がある。

【0006】

充放電出力のバランスを改善する方法の一つとして、電池の開回路電圧と電池の上限電圧との差を大きくし、充電側出力を増加することが挙げられる。このため、HEV用途のリチウムイオン二次電池においては、電圧が低い電池が要望されている。特に、HEV用途では、電池の全容量範囲を均等に使用するのではなく、充電深度(SOC)50%近辺の充電領域を中心に利用するため、この範囲において充放電電圧が低い電池設計が必要とされる。

【0007】

このような問題を解決するため、HEV用リチウムイオン二次電池の正極材料として、近年、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸塩、Ni-Mn系複合酸化物、コバルト含有量を極力少なくした複合酸化物等が検討されている。このように、比較的安価に供給できる元素を主として用い、高価な元素の使用量を減少させた活物質についての研究が盛んに行われている。

【0008】

特許文献1及び特許文献2においては、3bの遷移金属サイトにリチウムを含有するLi[LiNiCoMn]O₂複合酸化物が正極材料として検討されている。しかしながら、このような遷移金属の含まれる3bサイト中にリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた場合において、高容量で、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた電池とするための検討は十分になされていない。

【特許文献1】特開2004-6267号公報

【特許文献2】特開2006-253119号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、遷移金属の含まれる3bサイト中にリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、高容量で、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、正極活物質として、遷移金属サイトにリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物Li(Li_aNi_xCo_yMn_z)O_{2-b}(式中、x、y、z、a及びbは、0.1 ≤ a ≤ 0.3、0 < x < 0.45、0 < y < 0.45、0.45 ≤ z ≤ 0.82、0.1 ≤ (x+y)/z ≤ 1、a+x+y+z=1、及び0 ≤ b ≤ 0.25の関係を満足する)を用い、正極の電位が4.45V(vs. Li/Li⁺)以上となるまで充電したときの正極の初回充電容量に対する負極の初回充電容量の比n(負極/正極)が、0.80 ≤ n ≤ 1.00であり、正極の電位が4.45V(vs. Li/Li⁺)以上となるまで初回の充電が行われることを特徴としている。

【0011】

本発明によれば、遷移金属サイトにリチウムを含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池において、高容量で、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池とすることができる。

【0012】

本発明のLi(Li_aNi_xCo_yMn_z)O_{2-b}で表されるリチウムニッケルコバ

10

20

30

40

50

ルトマンガン複合酸化物において、遷移金属の3bサイト中に含まれるLi量aは、正極の電位が4.45V (vs. Li/Li⁺)以上となるまで充電したときの充電容量に大きく関与する。このため、電池容量を増加させることと、電池の充放電電圧を下げることとのバランスの観点から、遷移金属サイトに含まれるLi量を示すaは、0.1 < a < 0.3の範囲内であることが好ましく、さらには0.19 < a < 0.3の範囲内であることが好ましい。

【0013】

また、Ni量xと、Co量yの和に対するMn量zとの比((x+y)/z)については、Ni量及びCo量が、正極電位4.45V (vs. Li/Li⁺)未満における容量に大きく関与し、Mn量は、低コスト化及び電池の充放電電圧を低くするために多くする必要があるので、これらのバランスの観点から、0.1 < (x+y)/z < 1の範囲内であることが好ましい。これらの3bサイトにおけるLi、Ni、Co及びMn量を表すa、x、y、及びzには、a+x+y+z=1の関係がある。

10

【0014】

また、Ni量xは、0 < x < 0.45の範囲内であることが好ましく、さらには0.09 < x < 0.28の範囲内であることが好ましい。Ni量xが少なすぎると、中電位領域での出力が低下し、Ni量xが多すぎると、材料価格が高価となる。Co量yは、0 < y < 0.45の範囲内であることが好ましく、さらには0.09 < y < 0.28の範囲内であることが好ましい。Coが含有されることにより、充放電出力バランスを改善することができる。従って、yが少なすぎると、充放電出力バランスが悪くなる傾向にあり、yが多すぎると、材料価格が高価となる。Mn量zは、0.45 < z < 0.82の範囲内であることが好ましく、さらには0.50 < z < 0.82の範囲であることが好ましい。zが少なすぎると、充放電電位を下げる効果が小さくなり、zが多すぎると、材料の電気化学的活性度が低くなるために出力が低下する。

20

【0015】

また、本発明におけるLi(Li_aNi_xCo_yMn_z)O_{2-b}で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、酸素欠損があっても本発明の効果を十分に発現することができる。酸素欠損量を示すbは、0 < b < 0.25の範囲内であることが好ましい。bが0.25を超えると、結晶構造が大きく損なわれ、本発明の効果を達成できない場合がある。

30

【0016】

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の3bサイト中のLi量aは、X線回折法または中性子回折法を用いて測定することができる。

【0017】

本発明におけるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、正極の電位が4.45V (vs. Li/Li⁺)以上となるまで初回の充電を行う必要がある。これにより、リチウムニッケルマンガン複合酸化物中において、構造変化を生じさせる。負極活物質として、炭素材料を用いた場合の電池電圧としては、4.35V以上で充電することが望ましい。初回の充電時において構造変化を生じさせた後は、それ以降の充電を正極の電位が4.45V (vs. Li/Li⁺)以上となるように行う必要はなく、電解液の分解による影響等を考慮して、例えば、電池電圧4.2V程度で使用しても本発明の効果を達成することができる。

40

【0018】

なお、本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の組成は、初回の充放電前の組成であり、初回の充電時に構造変化させた後の組成とは異なる。しかしながら、充放電前の組成と、構造変化させた後の組成は、一義的な関係にあるため、X線回折法、中性子回折法、元素分析などを行うことにより、構造変化させた後の組成から、充放電前の組成を決定することができる。

【0019】

本発明において用いるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物においては、Li

50

、Ni、Co、Mn以外の1種類以上の金属元素が含有されていてもよい。具体的には、B、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、Te、Ba、ランタノイド元素、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Pb、Bi、Ra、アクチノイド元素等がさらに含まれていてもよい。なお、活物質の重量エネルギー密度(WWh/kg)を確保する観点から、これらの金属元素の含有量としては、3bサイト中に含まれる遷移金属元素に対して、モル比率で0.1以下であることが好ましく、より好ましくは、0.001以上0.05以下である。また同様の理由により、1種類以上のハロゲン元素またはカルコゲン元素が含有されていてもよい。具体的には、F、Cl、Br、I、At、S、Se、Te、Po等が含まれていてもよい。なお、活物質の重量エネルギー密度(WWh/kg)を確保する観点から、ハロゲン元素またはカルコゲン元素の含有量としては、6cサイト中に含まれるOに対して、モル比率で0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001以上0.05以下である。

10

【0020】

本発明においては、正極活物質として、上記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物以外の他の正極活物質が混合されていてもよい。混合する他の正極活物質としては、可逆的にLiを挿入脱離可能な化合物であれば特に限定されるものではないが、安定した結晶構造を維持したままLiの挿入脱離が可能な層状岩塩型構造、スピネル型構造、オリビン型構造を有する正極活物質が好ましい。

20

【0021】

本発明に用いる支持塩としては、一般に非水電解質二次電池の電解質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩には、P、B、F、O、S、N、Clのうち、1種類以上の元素が含まれることが好ましい。具体的には、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiAsF₆、LiClO₄など及びそれらの混合物を用いることができる。さらに、これらの塩に加え、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩が含まれていることが好ましく、より好ましくは高温保存後の抵抗増加を抑制するリチウム-ビス(オキサラト)ポレートを含む。

30

【0022】

また、本発明に用いられる非水電解液の溶媒としては、従来より非水電解質二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートを用いることができる。特に、リチウムイオン伝導度の高い環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒であることが好ましい。また、イオン性液体を電解質の溶媒として用いることもできる。カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではないが、低粘度、電気化学的安定性、疎水性を得る観点から、カチオンとしてはピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンを、アニオンとしてはフッ素含有イミド系アニオンを用いた組み合わせが特に好ましい。

40

【0023】

本発明において用いる負極活物質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものあれば、特に限定されるものではなく、炭素材料、合金、金属酸化物等を用いることができる。特に、コストの観点から、炭素材料を用いることが好ましく、炭素材料の具体例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。これらの中でも、リチウムの挿入脱離に伴う電位変化が小さいことから、黒鉛質の炭素材料が特に好ましく用いられる。黒鉛質の炭素材料を用いることにより、初回の充電時に、正極の電位を4.45V(vs. Li/Li⁺)以上に保持し、電池内

50

のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の構造変化を生じさせ易くすることができる。

【0024】

本発明において用いるセパレータは、正極と負極の接触による短絡を防ぎ、かつ電解液を含浸することによりリチウムイオン伝導性が得られる材料であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン-ポリエチレン多層セパレータなどが挙げられる。

【0025】

本発明における初回充電容量比 n は、使用する正極または負極を作用極とし、リチウム金属を対極及び参照極とした三電極式試験セルを用いて測定することができる。すなわち、 $n = (\text{負極の初回充電容量}) / (\text{正極の初回充電容量})$ であり、三電極式試験セルを用いて測定した正極の初回充電容量と、負極の初回充電容量から n を算出することができる。正極の初回充電容量は、正極の電位が $4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上となるまで充電する。すなわち、本発明においては、上述のように、初回の充電を正極の電位が $4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上となるように充電する必要があるので、実際の初回充電時の正極の電位となるように設定して、三電極式試験セルで正極の初回充電容量を測定する。

10

【0026】

初回の充電容量比 n を $0.80 \leq n \leq 1.00$ の範囲内とすることにより、放電容量が高く、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池とすることができる。

20

【0027】

n が 0.80 未満であると、初回の充電時に正極から脱離したリチウムの内、負極活物質にて反応に関与するリチウムの量が負極活物質によって得られるリチウムの限界量を超え、負極表面にリチウムが析出し、電池の安全性及び信頼性を大きく損なう場合がある。また、 n が 0.80 未満であると、析出したリチウムのために、出力特性が低下する。また、 n が 1.00 を超えると、充放電容量が大きく低減する。特に、18650電池（直径約 18 mm 、高さ約 65 mm の円筒形電池）設計時の充放電容量が大きく低減する。

【0028】

また、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の遷移金属サイトに含有されるリチウムは、不可逆化するリチウムであると考えられる。従って、全リチウム量に対する可逆リチウムの割合は、 $1 / (1 + a)$ で表される。このため、初回の充電容量比 n は、さらには、 $1 / (1 + a) \leq n \leq 1.00$ の範囲内であることが好ましい。

30

【発明の効果】

【0029】

本発明に従い、遷移金属サイトにリチウムを含有する特定のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として用い、正極の電位が $4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上となるまで充電したときの正極の初回充電容量に対する負極の初回充電容量の比 n を $0.80 \leq n \leq 1.00$ の範囲とし、正極の電位が $4.45 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上となるまで初回の充放電を行うことにより、高容量で、かつ充放電出力特性及び充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池とすることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0031】

(実施例1)

〔正極活物質の作製〕

$\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn}$ のモル比が $13 : 13 : 54$ になるように $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を溶解させた 1 M の水溶液を調製し、

50

その水溶液に0.1M(モル/リットル)NaOH水溶液を加え、Ni、Co、及びMnの水酸化物を共沈させることによってNi-Co-Mn複合水酸化物を得た。このNi-Co-Mn複合水酸化物を用いて、 Li_2CO_3 とNi-Co-Mn複合水酸化物をLi:Ni:Co:Mn元素のモル比が1.20:0.13:0.13:0.54になるように混合し、この混合物を空気雰囲気下で、500、10時間仮焼成を行った後、1000で20時間焼成することにより $\text{Li}[\text{LiNiCoMn}]_2\text{O}_2$ 複合酸化物を作製した。得られた $\text{Li}[\text{LiNiCoMn}]_2\text{O}_2$ 複合酸化物の組成は、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ であった。

【0032】

〔正極の作製〕

上記のように作製した正極活物質と、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶かしたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5となるように調整した後、混練して、正極スラリーを作製した。作製した正極スラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した後、乾燥し、正極極板を得た。その後、得られた正極極板を30mm×37mmの大きさに切り出し、7mm塗布部を剥離したものを、圧延ローラーを用いて圧延し、塗布部を剥離して露出したアルミニウム箔上にアルミニウム製の集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

【0033】

〔負極の作製〕

負極活物質としての黒鉛と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴムと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースを溶かした水溶液を、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が97.5:1.5:1.0になるように調整した後、混練して負極スラリーを作製した。作製した負極スラリーを集電体としての銅箔上に上記正極容量に対し、初回充電容量比n(負極/正極)が0.80となるように塗布量を調整して塗布した後、乾燥し、負極極板を得た。その後、得られた負極極板を31mm×37.5mmの大きさに切り出し、6.5mm塗布部を剥離したものを、圧延ローラーを用いて圧延し、塗布部を剥離して露出した銅箔上にニッケル製の集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

【0034】

なお、正極及び負極の初回充電容量は、三電極式試験セルを別途作製し、測定した。なお、正極の電位は、4.6V(vs.Li/Li⁺)となるまで充電した。

【0035】

〔巻き取り電極体の作製〕

上記のように作製した正極と負極を、ポリエチレン製のセパレータを介して対向させ巻き取ることにより、巻き取り電極体を作製した。

【0036】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)とジメチルカーボネート(DMC)とをそれぞれ体積比3:3:4で混合した溶媒に対し、支持塩としての LiPF_6 を1モル/リットル溶解し、さらに被膜形成剤としてのビニレンカーボネート(VC)を1重量%溶解することで電解液を作製した。

【0037】

〔電池の作製〕

上記のように作製した巻き取り電極体を電池缶に挿入後、減圧乾燥を行い、アルゴン(Ar)雰囲気下のグローブボックス中にて上記電解液を注液し、封止することにより、非水電解質二次電池Aを作製した。

【0038】

〔充放電試験〕

25にて、1.1mAで5時間充電を行い、5日間25にて静置して安定化させた。その後25にて4.4mAで4.5Vまで定電流充電を行い、4.5Vで0.44mAまで定電圧充電を行い、その後2.2mAで2.4Vまで放電した。この時の充電容量

10

20

30

40

50

及び放電容量を、それぞれ初期充電容量及び初期放電容量とした。

【0039】

[出力測定試験]

上記充放電試験から得られた初期放電容量の結果から、SOC 50%に調整した後、以下の測定により、横軸に各電流値、縦軸に電圧をプロットし、各点を直線近似した際の傾きから、直流抵抗及び開回路電圧を求め、それらの値から充放電出力バランスを算出した。

【0040】

(1) 1 mA 充電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 放電 (10 秒) 休止 (5 分)

(2) 5 mA 充電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 放電 (50 秒) 休止 (5 分)

(3) 10 mA 充電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 放電 (100 秒) 休止 (5 分)

)

(4) 20 mA 充電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 放電 (200 秒) 休止 (5 分)

)

(5) 1 mA 放電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 充電 (10 秒) 休止 (5 分)

(6) 5 mA 放電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 充電 (50 秒) 休止 (5 分)

(7) 10 mA 放電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 充電 (100 秒) 休止 (5 分)

)

(8) 20 mA 放電 (10 秒) 休止 (5 分) 1 mA 充電 (200 秒) 休止 (5 分)

)

【0041】

室温にて、(1)～(8)の充放電試験を順に行い、それぞれの放電時の10秒後の電圧を計測し、(1)～(4)の結果を用い、電流値による電圧の変化の傾きから充電側直流抵抗を、切片から充電側開回路電圧を求めた。同様に、(5)～(8)の結果から、放電側直流抵抗と放電側開回路電圧を求めた。

【0042】

得られた値を以下の式に代入することにより、充電側出力、放電側出力及び充放電出力バランスを算出した。

【0043】

・充電側出力 (W) = ((4.5 [V] - 充電側開回路電圧 [V]) / 充電側直流抵抗 [Ω]) × 4.5 [V]

・放電側出力 (W) = ((放電側開回路電圧 [V] - 2.4 [V]) / 放電側直流抵抗 [Ω]) × 2.4 [V]

・充放電出力バランス = 充電側出力 / 放電側出力

【0044】

[18650 電池容量の試算]

上記試験に用いた各電池の結果から、18650電池を作製したときの容量を試算した。18650電池の設計は、電池に用いた正極及び負極の合剤充填密度、極板厚み、単位面積当たりの合剤塗布量を一定とし、また、セパレータの厚みを考慮したとき、18650電池缶中の正極、負極、及びセパレータの電池缶内に占める割合が94%となるように行った。得られた設計から、18650電池缶中の正極活物質量を求め、本試験で用いた電池の初回放電容量と正極活物質量の関係から、18650電池試算容量を以下の式により求めた。

【0045】

・18650電池試算容量 [mAh] = 初回放電容量 × (18650電池中の正極活物質量 / 正極活物質量)

【0046】

(実施例2)

実施例1において、n = 0.87となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Bを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得

10

20

30

40

50

た。

【0047】

(実施例3)

実施例1において、 $n = 0.92$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Cを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

【0048】

(実施例4)

実施例1において、 $n = 1.00$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Dを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

10

【0049】

(比較例1)

実施例1において、 $n = 0.49$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Eを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

【0050】

(比較例2)

実施例1において、 $n = 0.61$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Fを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

20

【0051】

(比較例3)

実施例1において、 $n = 0.75$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Gを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

【0052】

(比較例4)

実施例1において、 $n = 1.06$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Hを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

30

【0053】

(比較例5)

実施例1において、 $n = 1.11$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Iを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

【0054】

(比較例6)

実施例1において、 $n = 1.20$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Jを作製し、同様の測定により、18650電池試算容量、充放電出力バランスの結果を得た。

40

【0055】

(比較例7)

実施例1において、正極活物質に $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ を用い、 $n = 0.97$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Kを作製し、同様の測定により、充放電出力バランスの結果を得た。

【0056】

(比較例8)

実施例1において、正極活物質に $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.61}]\text{O}_2$ を用い、 $n = 0.99$ となるようにする以外は同様に非水電解質二次電池Lを作製し、同

50

様の測定により、充放電出力バランスの結果を得た。

【 0 0 5 7 】

上記実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 8 の測定結果を、以下の表 1 に示す。また、負極 / 正極の初回充電容量比 n と、充電側出力、放電側出力及び 18650 電池試算容量との関係を図 1 に示す。また、セル D (実施例 4)、セル K (比較例 7) 及びセル L (比較例 8) の充放電出力バランスを図 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	セル	負極／正極 初回充電容量比 n	18650電池 試算容量 [mAh]	充電側出力 [W]	放電側出力 [W]	充放電出力 バランス
実施例1	A	0.80	1548	0.435	0.449	0.968
実施例2	B	0.87	1565	0.521	0.478	1.090
実施例3	C	0.92	1639	0.523	0.499	1.048
実施例4	D	1.00	1671	0.514	0.478	1.075
比較例1	E	0.49	1728	0.372	0.343	1.083
比較例2	F	0.61	1680	0.352	0.390	0.902
比較例3	G	0.75	1576	0.308	0.253	1.218
比較例4	H	1.06	1391	0.491	0.461	1.066
比較例5	I	1.11	1467	0.505	0.454	1.113
比較例6	J	1.20	1481	0.524	0.489	1.071
比較例7	K	0.97	—	0.451	0.662	0.682
比較例8	L	0.99	—	0.305	0.348	0.878

10

20

【 0 0 5 9 】

表 1 及び図 1 に示すように、18650 電池試算容量は、初回充電容量比 n が 1.00 以下である場合、高い容量が得られているが、 n が 1.00 を超えると急激に容量が低下している。容量比 n が小さくなることにより高い容量が得られるのは、充放電に関与しない負極量が少なくなり、電池設計上電池内の正極活物質の量が多くなるためであると考えられる。また、容量比 n が 1.00 を超えることにより容量が減少する詳細な原因は明らかではないが、過剰な負極活物質が増加することにより、負極表面で初期充電時に形成される SEI (Solid Electrolyte Interface) の量も増加するため、電池初期効率が低下することによると考えられる。

30

【 0 0 6 0 】

また、充電側出力及び放電側出力は共に、 n が 0.80 未満になると、大きく低下する。この現象に対する詳細な原因についても不明であるが、 n が小さすぎると、正極活物質から脱離したリチウムが負極活物質表面に析出するため、負極活物質のリチウムの進入サイトを析出したリチウムが塞いでしまうなどして、出力特性が低下するものと思われる。

40

【 0 0 6 1 】

また、比較例 7 においては、遷移金属サイトにリチウムを含有しないリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物を正極活物質として用いており、比較例 8 においては、遷移金属サイトにリチウムを含有するが、コバルトを含有しないリチウムニッケルマンガン酸化物を正極活物質として用いている。これらの比較例 7 及び 8 と、実施例 1 ~ 4 との比較から明らかのように、本発明に従う実施例 1 ~ 4 は、これら従来の正極活物質を用いた比較例 7 及び 8 に比べ充放電出力バランスが優れている。

【 0 0 6 2 】

以上のことから明らかのように、本発明によれば、高容量で、かつ充放電出力特性及び

50

充放電出力バランスに優れた非水電解質二次電池とすることができる。従って、HEV用途のリチウムイオン二次電池として、適した電池とすることができる。

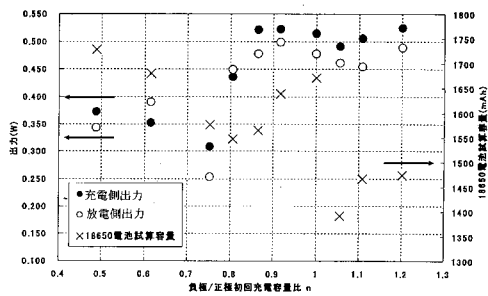
【図面の簡単な説明】

【0063】

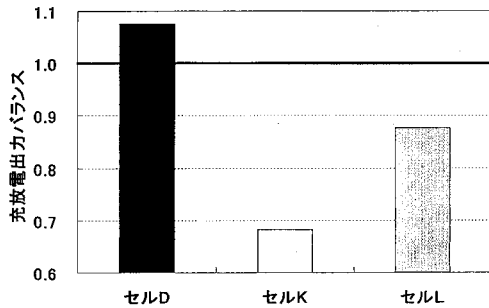
【図1】実施例及び比較例における初回充電容量比nと、充電側出力、放電側出力、及び18650電池試算容量との関係を示す図。

【図2】セルD（実施例4）、セルK（比較例7）、及びセルL（比較例8）の充放電出力バランスを示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AM03 AM07 BJ02
BJ14 CJ16 EJ01 EJ04 EJ12 EJ14 HJ02 HJ18
5H050 AA02 AA08 BA17 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11 EA08 EA23
EA24 EA28 GA18 HA02 HA18