

(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2005-243448  
(P2005-243448A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5HO50
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-51982 (P2004-51982)	(71) 出願人	000004282
(22) 出願日	平成16年2月26日 (2004.2.26)		日本電池株式会社
			京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
		(72) 発明者	長谷川 英史
			京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
		(72) 発明者	成岡 慶紀
			京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ28 DJ16 DJ17 HJ01 HJ02 HJ07 5H050 AA08 BA17 CA09 CB07 CB08 FA05 FA17 GA27 GA28 HA01 HA02 HA07

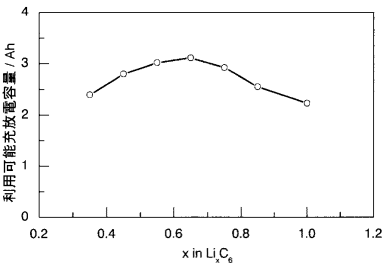
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】非水電解質二次電池において、正極活物質と負極活物質の重量バランスを調整し、満充電時の正極と負極の充電レベルを合わせることにより、電池の入力密度、出力密度および電池の利用可能容量を最大限に引き出すことが可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素を用いた非水電解質二次電池において、前記難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素の組成を $Li_xC_6$ で表した場合、25における開路電圧が4.25Vの時のxの値が0.46×0.85を満たし、正極活物質の塗布重量が5.34~14.33g/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする

【選択図】図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素を用いた非水電解質二次電池において、前記難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素の組成を  $\text{Li}_x\text{C}_6$  で表した場合、25 における開路電圧が 4.25 V の時の  $x$  の値が 0.46  $\times$  0.85 を満たし、正極活物質の塗布重量が 5.34 ~ 14.33 g /  $\text{cm}^2$  であることを特徴とする非水電解質二次電池。

10

20

30

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、負極活物質に難黒鉛化性炭素を用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池をはじめとする非水電解質二次電池は、高エネルギー密度、高出力などの優れた特徴をもっているため、携帯電話、ビデオカメラ、パソコンなどの携帯機器の電源として、広く普及している。また、非水電解質二次電池を電気自動車の電源に

50

利用するため、大形で大容量の非水電解質二次電池の開発も盛んにおこなわれている。

【0003】

これらの非水電解質二次電池において、正極活物質としてはコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等の各種リチウム含有複合酸化物が用いられ、また、負極活物質としてはリチウムを吸蔵・放出可能な、各種炭素材料、珪素、珪素酸化物、錫酸化物などのホスト物質が用いられている。現在市販されている非水系二次電池の代表的な正極活物質はコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) である。

【0004】

非水電解質二次電池の正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いる特許文献は多数あり、例えば特許文献1では、スピネルマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) は資源量の豊富さや低価格の点で注目されているが、充放電サイクルに伴う容量劣化が生じやすいという問題や、高温領域においてマンガンの一部が電解液中に溶出するため、サイクル寿命特性や放置特性が劣化するという問題があることが記載されている。

【0005】

また、特許文献2には、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物のマンガンの一部を1種以上の他の元素で置換することにより、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池が得られることが開示され、特許文献3には、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いることにより、高率充電においても充電負荷特性が優れ、大容量の非水電解液二次電池が得られることが開示されている。

【0006】

一方、難黒鉛化炭素は、黒鉛インターカレーション化合物の理論容量を越え、これを負極活物質に用いた場合には、大容量で、充放電サイクル特性が良好なりチウム二次電池が得られることが特許文献4に開示されている。また、易黒鉛化炭素を非水電解液二次電池の負極活物質に用いる技術が特許文献5に開示されている。

【0007】

さらに、正極活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのマンガン酸リチウム、負極活物質に難黒鉛化炭素を用いた非水電解質二次電池は、充電受入性 (大電流で充電を行った際にも、速やかにリチウムイオンが炭素の結晶構造中に吸蔵される) や高率放電特性に優れることが特許文献6に開示されている。

【0008】

また、正極活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウム・マンガン複合酸化物、負極活物質にグラファイトを用いた非水電解質二次電池において、寿命性能を向上させるために、4.20V以下の電圧で満充電した際のグラファイト ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) の充電深度  $x$  を、0.55  $\leq x \leq$  0.70の範囲とする技術が特許文献7に開示されている。

【0009】

さらに、正極活物質にスピネル型リチウム・マンガン酸化物、負極活物質に難黒鉛化炭素を用いた非水電解質二次電池において、正極活物質の重量を  $W_1$  とし、負極活物質の重量を  $W_2$  として、その重量比を  $W_1/W_2 \geq 3.1$  に設定する技術が特許文献8に開示されている。

【0010】

【特許文献1】特開2000-156244号公報

【特許文献2】特開平11-224693号公報

【特許文献3】特開2000-251894号公報

【特許文献4】特開平6-187988号公報

【特許文献5】特開平6-093078号公報

【特許文献6】特開2001-176499号公報

【特許文献7】特開2001-115326号公報

【特許文献8】特開2003-045497号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

正極活物質としてのスピネル型リチウムマンガ複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) は、高エネルギー密度および高出力という優れた特性を示す。また、負極活物質としての難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素も高容量で高エネルギー密度であり、さらに充放電曲線がなだらかに変化するという優れた特性を示す。

## 【0012】

そこで、正極活物質にスピネル型リチウムマンガ複合酸化物、負極活物質に難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素を用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー密度が期待され、さらに充放電電圧は充放電深度とともになだらかに変化し、電池の充放電状態を容易に把握することができるといえる。そのため、この非水電解質二次電池は、電気自動車用やハイブリッド電気自動車用の高性能電源として使用されており、さらなる需要の拡大が見込まれている。

10

## 【0013】

しかしながら、従来の正極活物質にスピネル型リチウムマンガ複合酸化物、負極活物質に難黒鉛化炭素や易黒鉛化炭素を用いた非水電解質二次電池においては、電池の入力密度、出力密度および電池の利用可能容量が不十分であるという問題があった。

## 【0014】

また、特許文献8に開示されているように、正極活物質と負極活物質との重量比率を一定の範囲としても、正極板や負極板における活物質の塗布重量や電極合剤層厚みを最適の範囲にしないと、電極合剤層の厚みが厚くなりすぎた場合には合剤層の剥離による電池特性の低下が起こり、高率放電が不可能となる。

20

## 【0015】

そこで本発明の目的は、正極活物質と負極活物質の重量バランスを調整し、満充電時の正極と負極の充電レベルを合わせることにより、この問題点を解決し、電池の入力密度、出力密度および電池の利用可能容量を最大限に引き出すことが可能な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】

## 【0016】

請求項1の発明は、正極活物質にスピネル型リチウムマンガ複合酸化物、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素を用いた非水電解質二次電池において、前記難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素の組成を  $\text{Li}_x\text{C}_6$  で表した場合、25における開路電圧が4.25Vの時のxの値が0.46  $\times$  0.85を満たし、正極活物質の塗布重量が5.34 ~ 14.33  $\text{mg/cm}^2$ であることを特徴とする。

30

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明の非水電解質二次電池においては、電池の入力密度が優れているため、大電流で短時間の充電が可能で、さらに、出力密度が優れているため、大電流での放電が可能となる。また、電池の利用可能容量を最大限に引き出すことが可能であるため、大容量でエネルギー密度の高い非水電解質二次電池を得ることができる。

40

## 【0018】

その結果、本発明の非水電解質二次電池は、大形で大容量が要求される、例えば電気自動車の電源などに広く使用することが可能となり、その工業的意義は大きい。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質にスピネル型リチウムマンガ複合酸化物、負極活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素を用いた非水電解質二次電池において、前記難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素の組成を  $\text{Li}_x\text{C}_6$  で表した場合、25における開路電圧が4.25Vの時のxの値が0.46  $\times$  0.85を満たし、正極活物質の塗布重量が5.34 ~ 14.33  $\text{mg/cm}^2$ である

50

ことを特徴とする。

【0020】

ここで $x$ は難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の充電深度を表し、 $x = 0$ の場合は難黒鉛化性炭素中にリチウムが全く吸蔵されていない状態、 $x = 1$ の場合は難黒鉛化性炭素中に理論値のリチウムが吸蔵されている状態 ( $LiC_6$ ) を示す。

【0021】

また、「25における開路電圧が4.25Vの時」とは、本発明の非水電解質二次電池を充電し、充電終了後ある程度の時間が経過し、電池の開路電圧が一定値となった時、この一定値が25において4.25Vである状態を示す。したがって、電池の開路電圧が25において4.25Vよりも低い場合には、さらに充電を続ける必要がある。

10

【0022】

なお、25における開路電圧が4.25Vとなった電池は、さらに定電圧充電を続けても、ほとんど充電電流は流れず、これ以上の充電はほとんどできない。また、無理に定電流充電を続けて、電池の電圧を4.25Vをはるかに越える電圧にした場合には、電池の劣化が激しくなる。したがって「25における開路電圧が4.25Vとなった電池」は、満充電状態の電池であると考えられる。

【0023】

また、充電方法は、定電流方式、定電圧方式、定電流 - 定電圧方式など、いずれも使用可能であるが、電池の劣化を防止するためには定電流 - 定電圧方式が好ましい。

【0024】

20

本発明の非水電解質二次電池においては、負極活物質の難黒鉛化性炭素の組成を $Li_xC_6$ で表した場合、25における開路電圧が4.25Vの時の $x$ の値が0.46  $x$  0.85となるように、電池に含まれる正極活物質であるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と負極活物質である難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の重量比を調整する必要がある。

【0025】

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から吸蔵・放出可能なリチウムの理論容量は148mAh/gである。しかし、実際の非水電解質二次電池に用いた場合には、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の利用率は約73%となるため、108.0mAh/gのリチウムが吸蔵・放出される。なお、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から吸蔵・放出されるリチウムの容量は、温度や電流密度によって変化するが、25において、0.2C(5時間率)以下の電流で充放電した場合には、リチウムの容量は最大の108.0mAh/gとなるが、1C(1時間率)の電流で充放電した場合には、リチウムの容量は最大値の95%(1C充放電係数=0.95)の102.6mAh/gとなる。

30

【0026】

一方、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素から吸蔵・放出可能なリチウムの理論容量は372mAh/gである。しかし、実際の非水電解質二次電池に用いた場合には、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の利用率は約92%となるため、342.2mAh/gのリチウムが吸蔵・放出される。なお、実際にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物から吸蔵・放出されるリチウムの容量は、温度や電流密度によって変化するが、25において、1C(1時間率)以下の電流で放電した場合には、1C充放電係数は1で、リチウムの容量は最大値の342.2mAh/gとなる。

40

【0027】

正極活物質と負極活物質の重量比の調整は、1C充放電を基準として、次のようにして行う。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物から吸蔵・放出可能なリチウムの容量が102.6mAh/g、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の初期不可逆容量が80mAh/g、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素のリチウムの容量は342.2mAh/gであるから、25における開路電圧が4.25Vの時(満充電状態)の $x$ の値を0.5とする場合には、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素を1g使用した場合には、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量は2.45g( $= (342.2 \times 0.5 + 80) / 102.6$ )とな

50

る。

#### 【0028】

なお、ここで「難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の初期不可逆容量」とは、初期充電において、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素にリチウムが吸蔵される時、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の表面で電解液と反応して被膜の形成に消費されるリチウムと、また、難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素中に吸蔵されるが、放電時に放出されないリチウムの容量、すなわち、充放電に使用されないリチウムの容量を意味する。

#### 【0029】

本発明の正極活物質に用いるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、例えば、 $Mn_2O_3$ 、 $MnOOH$ 、 $-MnOOH$ 等のマンガン化合物と、硝酸リチウム、酢酸リチウム、ヨウ化リチウム等のリチウム化合物を、目的のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の組成の $Mn$ と $Li$ のモル比よりも $Li$ のモル比をやや大きくして混合し、空气中、 $200 \sim 400$  で焼成することで製造することができる。得られたリチウムマンガン複合酸化物がスピネル型であるかどうかは、化学分析とX線回折図から判定する。

#### 【0030】

本発明の正極活物質に用いるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、マンガンの一部が他の元素で置換されていてもよく、つぎの一般式で表すことができる。

#### 【0031】

$Li_a Mn_{2-b} M_c O_4$  (但し、 $M$ は $Li$ および $Mn$ 以外の金属元素を表し、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.6$ 、 $0 \leq c \leq 0.6$ 、 $0 \leq a+b+c \leq 1$ である) 20

本発明の負極活物質に用いる難黒鉛化性炭素は、石油ピッチ、コールタールなどの重質油を酸素架橋、スルホン化、ニトロ化して得られる有機化合物を約 $700 \sim 1500$  の温度で焼成して炭素化する、などの方法で製造することができる。

#### 【0032】

難黒鉛化性炭素の構造は、真比重が $1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲、X線回折における結晶面間隔 $d_{002}$ が $0.37 \sim 0.39 \text{ nm}$ の範囲、結晶厚み $L_c$ が $0.5 \sim 1.5 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、平均粒子径は $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

#### 【0033】

本発明の負極活物質に用いる易黒鉛化性炭素は、石油ピッチなどを出発原料とし、 $2000$  以上の高温で焼成することによって製造することができる。この易黒鉛化性炭素は、発達したグラファイト構造を有し、X線広角回折法による $(002)$ 面の面間隔が $3.40$  オングストローム以下で、 $c$ 軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が $200 \sim 1000$  オングストロームである。 30

#### 【0034】

本発明の非水電解質二次電池において、電池の入力密度、出力密度および電池の利用可能容量は、負極活物質である難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素( $Li_x C_6$ )の充電深度 $x$ に依存する。そして、本発明では、所定の入力密度および出力密度に対し、充電深度(以下「DOD」とする) $x$ の範囲を広く、つまり実際の充放電に利用可能な容量を最大限に引き出すものである。

#### 【0035】

「蓄電池用語(SBA S 0405(2001))」によれば、「出力密度」とは「電池の単位重量または単位体積当たりにとり出せる出力」と定義され、単位は $W/kg$ または $W/l$ である。 40

#### 【0036】

本発明においては、上記「蓄電池用語」に準じて、「入力密度」を「電池を充電する場合の、単位重量当たりの入力( $W/Kg$ )」と定義する。具体的には、作製した電池を、 $25$  において、まず、 $4A$ 定電流で $4.25V$ まで、さらに $4.25V$ 定電圧で、合計3時間充電し、つぎに、 $4A$ 定電流で $2.5V$ まで放電した。さらに、同じ充放電条件で充放電を行ない、2サイクル目の放電容量を「電池容量」とした。この「電池容量」に対しする、ある放電深度(DOD)における、5秒後の充電電力をSAE規格J1798g 50

r a f t に準じて算出し、この入力を電池重量で割った値を「入力密度」とした。

【0037】

また「出力密度」を「電池を放電する場合の、単位重量当たりの出力 ( $W/Kg$ ) 」と定義する。具体的には、入力を求めた後、15秒後の出力を同じ規格に準じて算出し、この出力を電池重量で割った値を「出力密度」とした。

【0038】

さらに、「電池の利用可能容量」とは、完備電池を充放電した場合に、実際に充放電できる放電容量のことで、正極活物質であるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と負極活物質である難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素との重量比によって決まる容量である。

【0039】

なお、本発明の非水電解質二次電池において、25 における開路電圧が  $4.25V$  の時に、負極活物質である難黒鉛化性炭素や易黒鉛化炭素の  $DO D (=x$  の値) が  $0.65$  を越えると、負極と電解液の反応性が極めて高くなり、釘刺し試験などの安全性試験を行った場合、電池が熱暴走する可能性があることから、 $x$  の範囲は  $0.46 < x < 0.65$  であることが好ましい。

【0040】

本発明の非水電解質二次電池においては、正極活物質の塗布重量を  $5.34 \sim 14.33 g/cm^2$  の範囲とする。正極活物質の塗布重量を  $5.34 g/cm^2$  よりも小さくなると、高エネルギー密度の電池が得られなくなり、一方、正極活物質の塗布重量が  $14.33 g/cm^2$  よりも大きくなると、合剤層の剥離によって放電容量が小さくなり、結果として高エネルギー密度の電池が得られなくなる。

【0041】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜が用いられ、材料、重量平均分子量や空孔率の異なる複数の微多孔膜が積層してなるものや、これらの微多孔膜に各種の可塑剤、酸化防止剤、難燃剤などの添加剤を適量含有しているものであってもよい。

【0042】

本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えば、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低粘度の鎖状炭酸エステルと、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などの高誘電率の環状炭酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1-3ジオキソラン、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、スルホランおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができる。

【0043】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いる電解質塩としては、特に制限はなく、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiI$ 、 $LiAlCl_4$  等およびそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$  のうち、1種または2種以上を混合したリチウム塩がよい。

【0044】

本発明の非水電解質二次電池においては、これらの有機溶媒と電解質とを組み合わせ、電解液として使用する。なお、これらの電解液の中では、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを混合して使用すると、リチウムイオンの伝導度が極大となるために好ましい。

【0045】

その他の電池の構成要素として、集電体、端子、絶縁板、電池ケース等があるが、これらの部品についても従来用いられてきたものをそのまま用いることができる。

【実施例】

【0046】

10

20

30

40

50

以下に、本発明の実施例を、比較例とあわせて説明する。

【0047】

[スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の合成]

炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とを、リチウムとマンガンのモル比が 1 : 2 となるように混合し、800 で 12 時間焼成して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を得た。このリチウムマンガン複合酸化物の X 線回折図を図 1 に示す。図 1 から、得られたリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造はスピネル型であることがわかった。

【0048】

[難黒鉛化性炭素の合成]

難黒鉛化性炭素は、フェノール樹脂を 2000 で 12 時間熱処理して炭素化することによって得た。この難黒鉛化性炭素の X 線回折図を図 2 に示す。図 2 から、得られた炭素スピネル型難黒鉛化性炭素であることがわかった。この難黒鉛化性炭素は、(002) 面の格子面間隔が 3.70 オングストローム以上、真密度が  $1.70 \text{ g/cm}^3$  未満で、空気気流中での示差熱分析で 700 以上の温度に発熱ピークをもたない炭素質材料である。

【0049】

[易黒鉛化性炭素の合成]

易黒鉛化性炭素は、石油ピッチを出発原料とし、2300 の高温で焼成することによって得た。この易黒鉛化性炭素は、発達したグラファイト構造を有し、X 線広角回折法による (002) 面の面間隔が 3.40 オングストローム以下で、c 軸方向の結晶子の大きさ (Lc) が 200 ~ 1000 オングストロームであった。

【0050】

[実施例 1 ~ 5 および比較例 1、2]

[実施例 1]

上記の合成方法で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用い、試験電池を作製した。正極板は、活物質としてのスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と、導電助剤としてアセチレンブラックと、結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを重量比 89 : 4 : 7 の割合で混合し、この混合物に N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を適量添加し、正極ペーストとした。この正極ペーストを、集電体としての厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の両面に、ドクターブレードで均一に塗布し、乾燥し、ロールプレスすることにより、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を備えた正極板を得た。正極板の寸法は、長さ 3994 mm、幅 89 mm とし、正極合剤層の厚さは片面 38  $\mu\text{m}$  とした。電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量は 58 g とした。

【0051】

負極板は、負極活物質としての難黒鉛化性炭素と、結着材としての PVdF とを重量比 94 : 6 の割合で混合し、この混合物に N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を適量添加し、負極ペーストとした。この負極ペーストを、集電体としての厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔に塗布し、乾燥し、ロールプレスすることにより、銅箔の両面に負極合剤層を備えた負極板を得た。負極板の寸法は、長さ 4150 mm、幅 91 mm とし、負極合剤層の厚さは片面 40  $\mu\text{m}$  とした。電池に含まれる難黒鉛化性炭素の重量は 25 g とした。

【0052】

前述の正極板と負極板とを、厚さ 20  $\mu\text{m}$  の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを介して積層し、長円形状に巻回して発電要素を作製した後、この発電要素を長円筒形の有底アルミニウム容器に収納した。そして、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 3 : 7 で混合した混合溶媒に、1.2 mol/l の六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解した電解液を注液し、電池蓋により密閉し、安全弁を備えた、電池容量 5 Ah、重さ 300 g の長円筒型非水電解質二次電池を作製し、これを電池 A とした。

【0053】

10

20

30

40

50



## 〔実施例 2〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 62 g、難黒鉛化性炭素の重量を 24 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 B とした。

【0054】

## 〔実施例 3〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 66 g、難黒鉛化性炭素の重量を 22 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 C とした。

【0055】

10

## 〔実施例 4〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 69 g、難黒鉛化性炭素の重量を 21 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 D とした。

【0056】

## 〔実施例 5〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 72 g、難黒鉛化性炭素の重量を 20 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 E とした。

【0057】

20

## 〔比較例 1〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 53 g、難黒鉛化性炭素の重量を 27 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 F とした。

【0058】

## 〔比較例 2〕

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 76 g、難黒鉛化性炭素の重量を 18 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の非水電解質二次電池を作製し、これを電池 G とした。

【0059】

30

## 〔電池特性の測定〕

実施例 1～5 および比較例 1、2 の電池 A～G について、次のようにして電池特性を測定した。作製した電池を、25℃において、まず、3 A 定電流で 4.25 V まで、さらに 4.25 V 定電圧で、合計 3 時間充電し、つぎに、3 A 定電流で 2.5 V まで放電した。さらに、同じ充放電条件で充放電を行ない、2 サイクル目の放電容量を「電池容量」とした。

【0060】

この「電池容量」に対しする放電深度 (DOD) における、電流制限を 150 A として、5 秒後の上限電圧を 4.35 V とした場合の入力を SAE 規格 J1798 graft に準じて算出し、この入力から入力密度を求め、15 秒後の下限電圧を 2.5 V とした場合の出力を同じ規格に準じて算出し、この出力から出力密度を求めた。

40

【0061】

入力および出力の求め方を、実施例 1 の電池 A を例にとって説明する。実施例 1 の電池 A では、電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量が 58 g、難黒鉛化性炭素の重量が 25 g である。電池 A の容量は 5 Ah であるので、5 A 定電流は 1 C (1 時間率) に相当する。

【0062】

25℃、1 C 充放電の場合、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) の単位重量当たり充放電容量は 102.6 mAh/g、難黒鉛化性炭素 ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) の単位重量当たり充放電容量は 342.2 mAh/g となる。電池 A では、正極のリチウ

50

△吸蔵・放出容量は5951mAh (= 102.6 × 58)、負極の吸蔵・放出容量は8555mAh (= 342.2 × 25)となり、負極の不可逆容量は2000mAhである。したがって、正極のリチウム吸蔵・放出容量の5951mAhのうち、2000mAhが負極の不可逆容量として消費される。その結果、正極の充放電可能容量は3951mAh (5951 - 2000)となる。そのため、負極の吸蔵・放出容量は8555mAhであるが、正極は3951mAhしか充放電できないため、この電池を、25における開路電圧が4.25Vとなるまで充電した状態、すなわち満充電状態では、負極の難黒鉛化性炭素の組成は $\text{Li}_{0.46}\text{C}_6$  ( $x = 0.46$ )となる ( $3951 / 8555 = 0.46$ )。そして、この電池の1Cでの最大充放電可能容量は3951mAhとなる。

【0063】

10

【表1】

	正極	負極
活物質	スピネル型リチウム マンガン複合酸化物	難黒鉛化性炭素
理論容量、mAh/g	148	372
利用率、%	73	92
1C充放電係数	0.95	1
1C充放電容量、mAh/g	102.6	342.2
不可逆容量、mAh/g	—	80
活物質重量、g/セル	58	25
吸蔵・放出容量、mAh	5951	8555
不可逆容量、mAh	—	2000
満充電状態の組成	$\text{Li}_{0.31}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.46}\text{C}_6$
電池の最大充放電可能容量	3951mAh	

20

【0064】

また、実施例1～5および比較例1、2の電池A～Gについて、各電池の活物質量を表2に、電池特性測定結果を表3にまとめた。

【0065】

30

【表2】

	電池 記号	活物質重量、g/セル		活物質塗布重量、mg/cm <sup>2</sup>	
		正極	負極	正極	負極
比較例1	F	53	27	7.48	3.85
実施例1	A	58	25	8.19	3.57
実施例2	B	62	24	8.81	3.29
実施例3	C	66	22	9.35	3.10
実施例4	D	69	21	9.70	2.91
実施例5	E	72	20	10.15	2.73
比較例2	G	76	18	10.68	2.54

40

【0066】

【表 3】

	電池 記号	負極の満充電状態組成 $\text{Li}_x\text{C}_6$ の $x$ の値	最大充放電可能容量 A h
比較例 1	F	0.35	3.28
実施例 1	A	0.46	3.95
実施例 2	B	0.54	4.44
実施例 3	C	0.67	5.01
実施例 4	D	0.75	5.40
実施例 5	E	0.85	5.79
比較例 2	G	1.03	6.36

10

## 【0067】

そこで、充電深度 100% の電池容量を 4.45 A h とし、2 サイクル目の放電終了後の電池を 4 A 定電流で充電し、電池の充電深度を 10% から 90% まで、10% 間隔で調整した。各充電深度において、まず 4 A で充電した場合の 5 秒後の電圧 ( $E_c$  (V)) を測定し、入力 ( $5 \times E_c$  (W)) を求め、つぎに、4 A で放電した場合の 15 秒後の電圧 ( $E_d$  (V)) を測定し、出力 ( $5 \times E_d$  (W)) を求めた。この入力を電池重量で割ることにより、「入力密度」を求めることができる。「出力密度」の場合も同様である。

## 【0068】

実施例 1～5 および比較例 1、2 の電池 A～G についての、放電深度 (DOD) と出力との関係を図 3 に、また、DOD と入力との関係を図 4 に示す。図 3 および図 4 において、記号 は実施例 1 の、 は実施例 2 の、 は実施例 3 の、 は実施例 4 の、 は実施例 5 の、 は比較例 1 の、 は比較例 2 の、DOD と充電電力との関係を示す。

20

## 【0069】

本発明の非水電解質二次電池では、放電時間をできるだけ短くするためには、出力密度を 1 kW/kg 以上にしなければならないため、電池重量が 300 g であるから、出力を 300 W 以上とする必要がある。そこで、図 3 の各曲線と出力 = 300 W の直線 (図 3 の破線) との交点の DOD の値を読み取り、その値を、各電池の「出力の下限 DOD (%)」とした。

## 【0070】

また、放電の場合と同様の理由から、充電時間をできるだけ短くするためには、入力を 300 W 以上とする必要がある。そこで、図 4 の各曲線と入力 = 300 W の直線 (図 4 の破線) との交点の DOD の値を読み取り、その値を、各電池の「入力の下限 DOD (%)」とした。

30

## 【0071】

次に、各電池の出力の下限 DOD と充電電力の下限 DOD との差から、充放電に利用可能な DOD 範囲を求め、その値と最大充放電可能容量とから「利用可能充放電容量」を求めた。その結果を表 4 にまとめた。

## 【0072】

【表 4】

	電池 記号	充電電力の 下限 DOD %	出力の 下限 DOD %	充放電に利用可能 な DOD 範囲 %	利用可能 充放電容量 A h
比較例 1	F	1.0	8.3	7.3	2.39
実施例 1	A	1.2	8.3	7.1	2.80
実施例 2	B	1.5	8.3	6.8	3.02
実施例 3	C	2.2	8.4	6.2	3.11
実施例 4	D	3.0	8.4	5.4	2.92
実施例 5	E	4.0	8.4	4.4	2.55
比較例 3	G	4.9	8.4	3.5	2.23

40

50

## 【0073】

また、負極の満充電状態組成 ( $Li_xC_6$  の  $x$  の値) と利用可能充放電容量との関係を図5に示した。図5から、 $Li_xC_6$  の  $x$  の値が  $0.46 < x < 0.85$  を満たす実施例1~5の電池A~Eの場合に、利用可能充放電容量が  $2.5Ah$  よりも大きくなるが、 $x$  の値がこの範囲外である比較例1および2の電池F、Gの場合は、利用可能充放電容量が  $2.5Ah$  以下となることがわかった。

## 【0074】

なお、難黒鉛化炭素の代わりに易黒鉛化炭素を用いたこと以外は、実施例1~5および比較例1、2と同様の電池を作製し、同様の試験をおこなった。その結果、難黒鉛化炭素を用いた場合とほぼ同様の結果が得られた。

10

## 【0075】

[実施例6~9]

[実施例6]

電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比5:5で混合した混合溶媒に、 $1.2mol/l$  の六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を溶解した電解液を用いたこと以外実施例1と同様にして、実施例6の非水電解質二次電池を作製し、これを電池Hとした。

## 【0076】

[実施例7]

電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比3:7で混合した混合溶媒に、 $1.0mol/l$  の四フッ化ほう酸リチウム ( $LiBF_4$ ) を溶解した電解液を用いたこと以外実施例1と同様にして、実施例7の非水電解質二次電池を作製し、これを電池Iとした。

20

## 【0077】

[実施例8]

電解液として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを体積比5:5で混合した混合溶媒に、 $1.2mol/l$  の六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を溶解した電解液を用いたこと以外実施例1と同様にして、実施例8の非水電解質二次電池を作製し、これを電池Jとした。

## 【0078】

[実施例9]

電解液として、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比3:4:4で混合した混合溶媒に、 $1.2mol/l$  の六フッ化リン酸リチウム ( $LiPF_6$ ) を溶解した電解液を用いたこと以外実施例1と同様にして、実施例9の非水電解質二次電池を作製し、これを電池Kとした。

30

## 【0079】

実施例6~9の電池H~Kの特性を、実施例1と同じ条件で測定した結果、負極の満充電状態組成 ( $Li_xC_6$  の  $x$  の値) は  $x = 0.46$  となり、利用可能充放電容量は約  $2.75Ah$  と、実施例1の場合と同様の結果が得られ、本願発明の非水電解質二次電池は、電解液の種類を代えた場合も、同様の優れた結果が得られることがわかった。

40

## 【0080】

[実施例10~14および比較例3、4]

[実施例10]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を  $51g$ 、難黒鉛化性炭素の重量を  $19g$  とし、正極板の長さを  $5381mm$ 、負極板の長さを  $5537mm$  としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例10の非水電解質二次電池を作製し、これを電池Lとした。

## 【0081】

[実施例11]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を  $58g$ 、難黒鉛化性炭

50

素の重量を 22 g とし、正極板の長さを 4561 mm、負極板の長さを 4717 mm とした  
こと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 11 の非水電解質二次電池を作製し、これを  
電池 M とした。

【0082】

[ 実施例 12 ]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 66 g、難黒鉛化性炭  
素の重量を 25 g とし、正極板の長さを 3489 mm、負極板の長さを 3645 mm とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 12 の非水電解質二次電池を作製し、これを  
電池 N とした。

【0083】

10

[ 実施例 13 ]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 69 g、難黒鉛化性炭  
素の重量を 26 g とし、正極板の長さを 3110 mm、負極板の長さを 3267 mm とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 13 の非水電解質二次電池を作製し、これを  
電池 O とした。

【0084】

[ 実施例 14 ]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 72 g、難黒鉛化性炭  
素の重量を 27 g とし、正極板の長さを 2795 mm、負極板の長さを 2951 mm とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 14 の非水電解質二次電池を作製し、これを  
電池 P とした。

20

【0085】

[ 比較例 3 ]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 49 g、難黒鉛化性炭  
素の重量を 19 g とし、正極板の長さを 5634 mm、負極板の長さを 5790 mm とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の非水電解質二次電池を作製し、これを電  
池 Q とした。

【0086】

[ 比較例 4 ]

電池に含まれるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の重量を 73 g、難黒鉛化性炭  
素の重量を 28 g とし、正極板の長さを 2543 mm、負極板の長さを 2699 mm とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の非水電解質二次電池を作製し、これを電  
池 R とした。

30

【0087】

実施例 10 ~ 14 および比較例 3、4 の電池 L ~ R についても、実施例 1 と同様の条件  
で、電池特性の測定を行った。各電池の活物質質量を表 5 に、電池特性測定結果を表 6 にま  
とめた。なお、表 5 および 6 には、比較のため、実施例 2 のデータも掲載した。

【0088】

【表 5】

	電池 記号	活物質重量、g／セル		活物質塗布重量、mg／cm <sup>2</sup>	
		正極	負極	正極	負極
比較例 3	Q	4 9	1 9	4 . 9 0	1 . 8 8
実施例 1 0	L	5 1	1 9	5 . 3 4	2 . 0 7
実施例 1 1	M	5 8	2 2	7 . 1 2	2 . 7 3
実施例 2	B	6 2	2 4	8 . 8 1	3 . 2 9
実施例 1 2	N	6 6	2 5	1 0 . 6 8	4 . 0 4
実施例 1 3	O	6 9	2 6	1 2 . 4 6	4 . 7 0
実施例 1 4	P	7 2	2 7	1 4 . 3 3	5 . 4 5
比較例 4	R	7 3	2 8	1 6 . 2 0	6 . 1 1

10

【0089】

【表 6】

	電池 記号	極板長さ、mm		負極の満充電状態組成 Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub> のxの値	最大充放電 可能容量 Ah
		正極	負極		
比較例 3	Q	5 6 3 4	5 7 9 0	0 . 5 3 9	3 . 5 1
実施例 1 0	L	5 3 8 1	5 5 3 7	0 . 5 7 1	3 . 7 1
実施例 1 1	M	4 5 6 1	4 7 1 7	0 . 5 5 6	4 . 1 2
実施例 2	B	3 9 9 4	4 1 5 0	0 . 5 4 1	4 . 4 4
実施例 1 2	N	3 4 8 9	3 6 4 5	0 . 5 5 7	4 . 7 7
実施例 1 3	O	3 1 1 0	3 2 6 7	0 . 5 6 1	5 . 0 0
実施例 1 4	P	2 7 9 5	2 9 5 1	0 . 5 6 6	5 . 2 2
比較例 4	R	2 5 4 3	2 6 9 9	0 . 5 4 7	5 . 2 5

20

【0090】

つぎに、実施例 1 と同様にして、入力、出力を求め、これらの値から「入力密度」および「出力密度」を求めた。実施例 2、10～14 および比較例 3、4 の電池 B、L～R についての、放電深度（DOD）と出力との関係を図 6 に、また、DOD と入力との関係を図 7 に示す。図 6 および図 7 において、記号 は実施例 1 0 の、 は実施例 1 1 の、 は実施例 2 の、 は実施例 1 2 の、 は実施例 1 3 の、x は比較例 1 4 の、 は比較例 3 の、 は比較例 4 の、DOD と充電電力との関係を示す。

30

【0091】

本発明の非水電解質二次電池では、放電時間をできるだけ短くするためには、出力密度を 1 kW/kg 以上にしなければならないため、電池重量が 300 g であるから、出力を 300 W 以上とする必要がある。そこで、図 6 の各曲線と出力 = 300 W の直線（図 6 の破線）との交点の DOD の値を読み取り、その値を、各電池の「出力の下限 DOD（％）」とした。

40

【0092】

また、放電の場合と同様の理由から、充電時間をできるだけ短くするためには、入力を 300 W 以上とする必要がある。そこで、図 7 の各曲線と入力 = 300 W の直線（図 7 の破線）との交点の DOD の値を読み取り、その値を、各電池の「入力の下限 DOD（％）」とした。

【0093】

次に、各電池の出力の下限 DOD と充電電力の下限 DOD との差から、充放電に利用可能な DOD 範囲を求め、その値と最大充放電可能容量とから「利用可能充放電容量」を求めた。その結果を表 7 にまとめた。

50

【 0 0 9 4 】

【 表 7 】

	電池 記号	充電電力の 下限 D O D %	出力の 下限 D O D %	充放電に利用可能 な D O D 範囲 %	利用可能 充放電容量 A h
比較例 3	Q	1 3	8 3	7 0	2 . 4 6
実施例 1 0	L	1 3	8 3	7 0	2 . 6 0
実施例 1 1	M	1 4	8 3	6 9	2 . 8 4
実施例 2	B	1 5	8 3	6 8	3 . 0 2
実施例 1 2	N	2 0	8 3	6 3	3 . 0 1
実施例 1 3	O	2 6	8 2	5 6	2 . 8 0
実施例 1 4	P	3 2	8 1	4 9	2 . 5 6
比較例 4	R	3 6	7 8	4 2	2 . 2 1

10

【 0 0 9 5 】

また、正極活物質塗布重量と利用可能充放電容量との関係を図 8 に示した。図 8 から、正極活物質塗布重量が  $5.34 \sim 14.33 \text{ mg/cm}^2$  を満たす実施例 2、10～14 の電池 B、L～P の場合に、利用可能充放電容量が 2.5 A h よりも大きくなるが、正極活物質塗布重量がこの範囲外である比較例 3 および 4 の電池 Q、R の場合は、利用可能充放電容量が 2.5 A h 以下となることがわかった。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 6 】

【 図 1 】 合成したスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の X 線回折図。

【 図 2 】 合成した難黒鉛化性炭素の X 線回折図。

【 図 3 】 電池 A ～ G の放電深度 ( D O D ) と出力との関係を示す図。

【 図 4 】 電池 A ～ G の充電深度 ( D O D ) と入力との関係を示す図。

【 図 5 】 負極の満充電状態組成 (  $\text{Li}_x\text{C}_6$  の x の値 ) と利用可能充放電容量との関係を示す図。

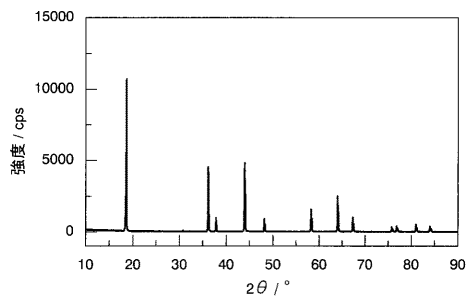
【 図 6 】 電池 B および L ～ R の放電深度 ( D O D ) と出力との関係を示す図。

30

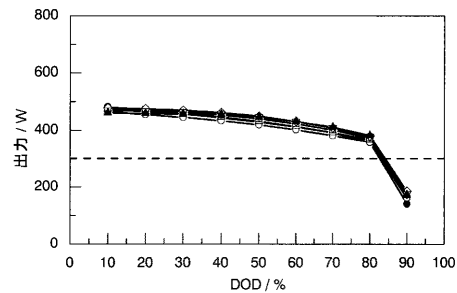
【 図 7 】 電池 B および L ～ R の充電深度 ( D O D ) と入力との関係を示す図。

【 図 8 】 正極活物質塗布重量と利用可能充放電容量との関係を示す図。

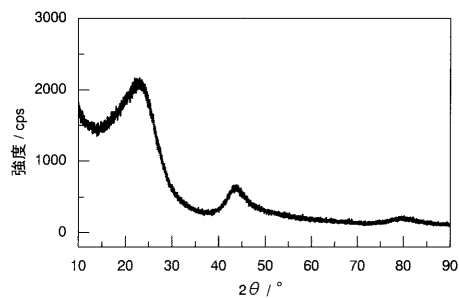
【図 1】



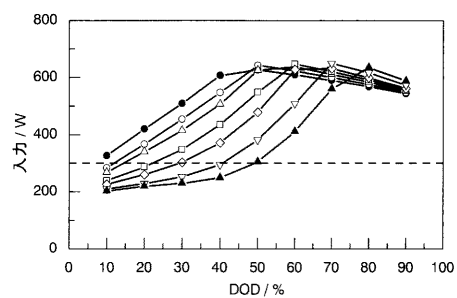
【図 3】



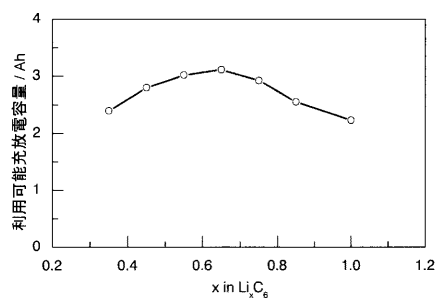
【図 2】



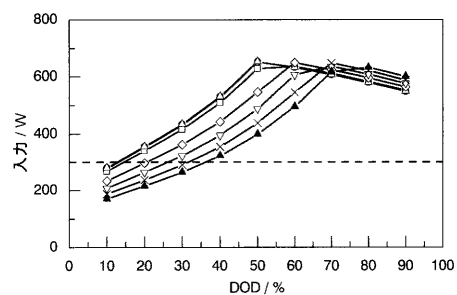
【図 4】



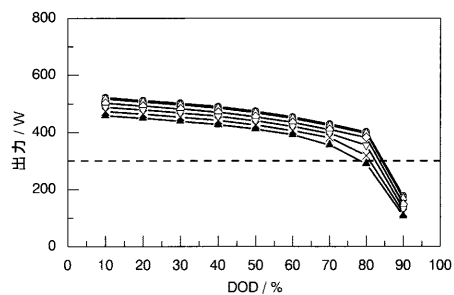
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【図 8】

