(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5005877号
(P5005877)

(45)発行日　平成24年8月22日(2012.8.22)　(24)登録日　平成24年6月1日(2012.6.1)

(51)Int.Cl.　F I

H01M 10/44	***(2006.01)***	H01M 10/44	A
H01M 10/05	***(2010.01)***	H01M 10/40	Z

請求項の数 19　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2003-533374 (P2003-533374)
(86)(22)出願日　平成14年9月28日 (2002.9.28)
(65)公表番号　特表2005-505117 (P2005-505117A)
(43)公表日　平成17年2月17日 (2005.2.17)
(86)国際出願番号　PCT/CN2002/000696
(87)国際公開番号　WO2003/030293
(87)国際公開日　平成15年4月10日 (2003.4.10)
審査請求日　平成17年8月22日 (2005.8.22)
(31)優先権主張番号　01141615.7
(32)優先日　平成13年9月28日 (2001.9.28)
(33)優先権主張国　中国 (CN)

前置審査

(73)特許権者　504120132
レン，シャオピン
中華人民共和国，ベイジン　１０００２９，アンワイ，４５　シャオガンベイリ，シジジャユアン，４ハオロウ，１７エー
(73)特許権者　504120143
スン，ジー
中華人民共和国，ベイジン　１０００２９，アンワイ，４５　シャオガンベイリ，シジジャユアン，４ハオロウ，１７エー
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池又はバッテリー、並びにその保護回路、電子装置、及び充電装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

単電池に対する充電カットオフ電圧を４．２Ｖにしたときの理論上の容量に基づいて計算される単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．０～１：２．５であるリチウムイオン二次電池を、前記単電池の充電カットオフ電圧が４．２Ｖ超５．８Ｖ未満とするように充電するリチウムイオン二次電池の充電方法。

【請求項２】

前記単電池の充電カットオフ電圧が４．３Ｖ～５．２Ｖの範囲内にあることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

単電池の前記充電カットオフ電圧が４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲内にあることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．１５～１：２．５であることを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

単電池に対する充電カットオフ電圧を４．２Ｖにしたときの理論上の容量に基づいて計算される単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．０～１：２．５であり、前記単電池の充電カットオフ電圧が４．２Ｖ超５．８Ｖ未満であるリチウムイオン二次電池。

【請求項６】

前記単電池の充電カットオフ電圧が４．３Ｖ～５．２Ｖの範囲内であることを特徴とする、請求項５に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項７】
前記単電池の充電カットオフ電圧が４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲内であることを特徴とする、請求項５に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項８】
前記単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．１５～１：２．５であることを特徴とする、請求項５に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項９】
前記単電池が、４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．１５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、請求項５に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項１０】
前記単電池が、４．４５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．２５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、請求項９に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項１１】
請求項５～１０のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用の保護回路であって、前記保護回路の単電池が、４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．１５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、保護回路。
【請求項１２】
前記保護回路の単電池が、４．４５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．２５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、請求項１１に記載の保護回路。
【請求項１３】
エネルギー源として、請求項５～１０のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池を用いる電子装置であって、前記電子装置が保護回路を含み、前記保護回路の単電池が、４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．１５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、電子装置。
【請求項１４】
前記電子装置が保護回路を含み、前記保護回路の単電池が、４．４５Ｖを超える最初の過充電保護電圧、及び４．２５Ｖを超える過充電保護開放電圧を有することを特徴とする、請求項１３に記載の電子装置。
【請求項１５】
請求項５～１０のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用の充電装置であって、前記充電装置が、単電池に対する充電カットオフ電圧を、４．３Ｖ超５．８Ｖ未満に制御することを特徴とする、充電装置。
【請求項１６】
前記充電装置が、前記単電池に対する充電カットオフ電圧を、４．３Ｖ～５．２Ｖの範囲内に制御することを特徴とする、請求項１５に記載の充電装置。
【請求項１７】
前記充電装置が、前記単電池に対する充電カットオフ電圧を、４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲内に制御することを特徴とする、請求項１５に記載の充電装置。
【請求項１８】
前記単電池が、４００サイクル後に、少なくとも７５．８３％の容量を維持している、請求項５に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項１９】
前記単電池が、４００サイクル後に、少なくとも８０．７２％の容量を維持している、請求項５に記載の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、その容量、平均動作電圧、及び比エネルギーを改良することができる、リチウムイオン二次電池（又はバッテリー）の新規の充電方法に関する。また本発明は、この方法を用いて調製されるリチウムイオン二次電池、このリチウムイオン二次電池に適合するようにした保護回路、このリチウムイオン二次電池を用いた電子装置、及びこのリチウムイオン二次電池用の充電装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン電池産業は、日本のＳＯＮＹ株式会社がリチウムイオン二次電池を発明し、商品化して以来、急速に発展している。２０００年に至るまで、世界中のリチウムイオンバッテリーの製造業者は、これら製品の競争力を改善するために主にその重要な課題、すなわちリチウムイオンバッテリーの容量を中心にして、あらゆる面で競っている。現在、商品化されているリチウムイオン二次バッテリーの容量の改良は一般には、反応性物質（正極材料及び負極材料）の保持量の増加に依存している。しかしながらリチウムイオンバッテリーの体積に関する制限により、バッテリー容量の増加は大きな制限を受ける。容量の顕著な向上のために、より大きな比エネルギーを有する反応性物質（正極材料及び負極材料）を開発する研究が世界中で行われている。しかしながら、これまで様々な技術的障害のために、この面では目立った飛躍的な進歩がない。
【０００３】
実際には、現在のリチウムイオン二次バッテリーに用いられている正極材料及び負極材料は、比較的大きい理論上の容量を有しており、問題はただその低い実利用率にある。例えばリチウムイオン二次電池の正極材料としての酸化リチウムコバルトは２４８ｍＡｈ／ｇの理論容量を有するが、その実際に使用される容量は約１４０ｍＡｈ／ｇに過ぎない。すなわち理論上の容量の約半分は利用されていない。これは主に、当業界で一般に使用される充電カットオフ電圧の制限によって起こる。現在、リチウムイオン二次単電池の充電カットオフ電圧は４．２Ｖ以下に制限され、これはリチウムイオン二次バッテリーの製造業界では技術的必要条件としてかなり受け入れられている。さらに世界中の市場のすべてのリチウムイオンバッテリーは、この技術的必要条件の下で製造されている。例えば充電カットオフ電圧は４．２Ｖ未満に制限され、その保護回路の過充電開放電圧は、リチウムイオン二次単電池の製造の間に、４．１５Ｖ未満に制御される。充電カットオフ電圧が４．２Ｖ未満に制限される理由は、以前の研究結果及び文献中で示される下記の見解のようなものである：容量及び平均動作電圧は充電カットオフ電圧を高くすることによって改良されるが、充電カットオフ電圧が４．２Ｖを超えると、正極材料及び負極材料が構造変化を受け、電解質が分解する恐れがあり、また電池の繰返し充放電特性に悪影響を及ぼすことになる。
【０００４】
多くの文献が、対電極として金属リチウムを用いた供試電池では、充電カットオフ電圧が４．２Ｖよりも大きくてもよいことを示している。しかしながら、例えば大部分の市販のリチウムイオンバッテリーにおいて正極材料として用いられる酸化リチウムコバルトに関しては、充電カットオフ電圧は４．２Ｖ未満に制限され、実際の容量は１２０～１４０ｍＡｈ／ｇ、すなわち理論上の容量の約５０％である。実際に、ＭＩＺＵＳＨＩＭＡＫ等の論文、「Ａ ｎｅｗ ｃａｔｈｏｄｅ ｍａｔｅｒｉａｌ ｆｏｒ ｂａｔｔｅｒｉｅｓ ｏｆ ｈｉｇｈ ｅｎｅｒｇｙ ｄｅｎｓｉｔｙ」Ｍａｔｅｒ．Ｒｅｓ．Ｂｕｌｌ．，１９８０，１５：７８３では、脱ドープされるリチウムイオンの量は、充電電圧の増加とともに増加し、従って酸化リチウムコバルトの電気化学的容量が増加することが示されている。しかしながらこの検討では、金属リチウムを対電極として用いる場合には、可逆充電－放電電圧が約４．３Ｖであり、またこの電圧が４．３Ｖより高い場合には、酸化リチウムコバルトの構造が変化し、格子パラメータＣが４．４ｎｍから４．０ｎｍへ低下し、それによって電池のサイクル寿命が影響を受けるとしている。
【０００５】

Ｇ．　ＰＩＳＴＯＩＡ等の論文、Ｊ．　Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｕｒｃｅ，　５６　（１９９５），　３７～４３は、充電電圧がある一定の値を超えた場合、酸化リチウムコバルトの構造が充電電圧により変化し、また単斜晶相と六方晶相とが共存し、それによって電池の繰返し充放電特性が損なわれることになるとしている。実験の結果は、負極材料として金属リチウムを有する供試ボタン型電池に関して、充電カットオフ電圧が４．３５Ｖの場合、酸化リチウムコバルトの容量が１５９ｍＡｈ／ｇに達するが、数サイクルの繰返し充放電後にはこれが１３５ｍＡｈ／ｇに低下すること、また充電カットオフ電圧が４．２５Ｖの場合、容量は急速に減衰することを示している。この文献は、充電カットオフ電圧が４．１５Ｖの場合のみ、酸化リチウムコバルトはすぐれた繰返し充放電特性及び約１３０ｍＡｈ／ｇの容量を保持し、単斜晶相及び六方晶相の対応する電圧はそれぞれ４．０５Ｖ及び４．１７Ｖ、すなわちそれらの両方とも４．２Ｖ未満であるいう見解を示している。

【０００６】

これに加えてＬｅｉ　Ｙｏｎｇｑｕａｎ著、「Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ｆｏｒ　Ｎｅｗ　Ｅｎｅｒｇｙ」（中国語）、２０００，　ｐ１３６は、電解質としての$LiPF_6$及び混合溶媒としてのＥＣ／ＤＭＣを用いた電解液の分解電圧が４．２Ｖであることを開示し、従って充電カットオフ電圧が４．２Ｖを超えると、電解液が分解し、サイクル寿命が影響を受けることになるとしている。

【０００７】

１９９０年にＳＯＮＹ株式会社が負極としてコークスを用いたリチウムイオン電池を送り出した。この電池の充電カットオフ電圧は４．２０Ｖ以下であり、それがその後のリチウムイオン電池の共通の技術的必要条件として受け入れられている。

【０００８】

従来技術では、下記のように考えている。

【０００９】

１．充電カットオフ電圧を高めることは、正極材料の構造を変えることになる。この影響は、主に次の二つの面で表れる。第１の面は相変化、すなわち単斜晶相及び六方晶相の共存である。これらの相の間の転換は、リチウムイオン電池のサイクル寿命にかなり悪影響を及ぼす恐れがある。第２の面は、格子パラメータの変化がリチウムイオンを通すためのチャネルを狭め、リチウムイオンによって満たされた空間を詰まらせ、リチウムイオンのチャネルを塞ぎ、リチウムイオン電池の繰返し充放電特性を低下させる恐れがある。

【００１０】

２．高い充電カットオフ電圧は、電解液を分解する恐れがある。この電解液の損失はリチウムイオンの移動をより困難にし、それによって電池のサイクル寿命に重大な影響を及ぼす。

【００１１】

従って充電電圧の限界により、活性電極材料の実利用率が制約を受けることが分かる。この条件下では、より高い比エネルギーを有する新しい正極材料及び負極材料が開発されても、リチウムイオン電池は最善の性能を示すことができない。よってリチウムイオン電池の反応性物質の有効性を改善し、それによって容量及び平均動作電圧を増し、同時にすぐれた電池性能を保つことができる方法を提供することが、差し迫って必要とされる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１２】

４．２Ｖを超えて充電カットオフ電圧を高めることがサイクル寿命を大きく縮める恐れがあるという当業界の共通の見解に関して、本発明の発明者等は、充電カットオフ電圧及び電池の容量を評価するための多くの実験及び検討を行った。本発明者等は、この見解に反して思いがけなく、電極活材料の有効性が、充電カットオフ電圧を高め、且つリチウムイオン単電池における正極材料と負極材料との比率を適正に調整することによって、大きく増大することを発見した。これによれば、リチウムイオン二次電池の比エネルギー、容量、及び平均動作電圧が改良しつつ、電池の性能を実質上変化させない。本発明は上記の

発見に基づいて実現した。

【００１３】

本発明の一目的は、その容量、平均動作電圧、及びエネルギー密度を改良することができる、リチウムイオン二次電池の新規の充電方法を提供することである。この電池では、単電池の充電カットオフ電圧が４．２Ｖ超５．８Ｖ未満であり、また充電カットオフ電圧を４．２Ｖにしたときの理論上の容量によって計算したときに、単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．０～１：２．５、好ましくは１：１．１５～１：２．５である。

【００１４】

本発明の別の目的は、単電池の充電カットオフ電圧が４．２Ｖ超５．８Ｖ未満であり、且つ充電カットオフ電圧を４．２Ｖにしたときの理論上の容量によって計算したときに、単電池の正極材料と負極材料との比率が１：１．０～１：２．５、好ましくは１：１．１５～１：２．５となるリチウムイオン二次電池を提供することである。

【００１５】

本発明のさらに別の目的は、４．３５Ｖ超の最初の過充電保護電圧及び４．１５Ｖを超える過充電開放電圧を有する、このリチウムイオン二次電池に適合するようにした保護回路を提供することである。

【００１６】

本発明のさらに別の目的は、電源としてこのリチウムイオン二次電池を用いた、４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧及び４．１５Ｖを超える過充電開放電圧を有する保護回路を備えた電子装置を提供することである。

【００１７】

本発明のさらに別の目的は、リチウムイオン二次単電池の充電カットオフ電圧を４．３Ｖ超５．８Ｖ未満の範囲内、好ましくは４．３Ｖ～５．２Ｖ、より好ましくは４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲内に制御する、リチウムイオン二次電池用の充電装置を提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

充電カットオフ電圧を徐々に高め、またリチウムイオン単電池の正極と負極との比率を適切に調整する沢山の実験によって、電池性能に及ぼす高い充電カットオフ電圧の影響を調べた結果、充電カットオフ電圧は４．２Ｖ未満に制御すべきとする当業界の共通の見解に反して、本発明者等は思いがけなく、リチウムイオン二次電池の容量、比エネルギー、及び平均動作電圧が、ほとんどコストをかけずに、また他の特性を実質上変えずに、著しく改良されることを発見した。本発明において「リチウムイオン電池」は、本発明が、リチウムイオン単電池、又は保護回路を含むリチウムイオン単電池、又は複数個のリチウムイオン単電池を含むバッテリー、又は複数個のリチウムイオン単電池及び保護回路を含むバッテリーのいずれにも適用できることを意味する。また時には簡単に、「リチウムイオン電池」と呼ぶこともある。これに加えて「正極及び負極の理論上の容量」は、充電カットオフ電圧を４．２Ｖに設定して計算したときの、正極及び負極の容量を意味する。

【００１９】

本件発明者は、充電カットオフ電圧を徐々に高めることにより、リチウムイオン二次電池の充電カットオフ電圧と電池特性との関係を調べた。例えば市販のリチウムイオン二次単電池及び自作のリチウムイオン二次単電池の形成試験において、本発明者等は、充電カットオフ電圧を４．２Ｖから４．３０Ｖ、４．３５Ｖ、４．４０Ｖ、４．４５Ｖ、及び４．６Ｖに上げた。その結果、充電カットオフ電圧が４．３０Ｖ、４．３５Ｖ、及び４．４０Ｖの場合に、電池の比エネルギーは、４．２Ｖの充電カットオフ電圧を用いた場合よりも６～２０％増加し、且つ電池はまだすぐれた繰返し充放電特性を保持し、例えば５０サイクルの繰返し充放電後に９５％を超える容量を保持し、また３００サイクルの繰返し充放電後に８０％を超える容量を保持することを示した。しかしながら充電カットオフ電圧が４．４５Ｖ又はそれよりも大きい場合、比エネルギーは約３０％増加するが、電池の繰返し充放電特性は劣り、例えば容量は６サイクルの繰返し充放電後にわずか８３．９％を

保持するに過ぎない。

【００２０】

充電カットオフ電圧が４．４５Ｖ又はそれよりも大きい場合に繰返し充放電特性が劣る理由を調べるために、本件発明者は正極材料と負極材料の比率を調整した。すなわちこの比率を、充電カットオフ電圧４．２Ｖにおける理論上の容量に基づいて計算して１：１．３～１：２．５の範囲内で調整し、次いでこの調整した比率を有するリチウムイオン単電池を、充電カットオフ電圧４．４５Ｖ、４．６Ｖ、４．８Ｖ、５．０Ｖ、５．２Ｖ、５．４Ｖ、５．６Ｖ、及び５．８Ｖで充電することにより試験し、充電試験は好ましくは電池の形成及び試験中に行った。実験結果は、正極材料と負極材料との適切な比率を採用した場合、４．４５Ｖ又はそれよりも大きい充電カットオフ電圧において、比エネルギーが大きく増加し、またその対応する繰返し充放電特性が基本的に影響されなかったことを示す。

【００２１】

本発明の方法では、充電カットオフ電圧を高めることを、有利には電池の形成及び試験中に行う。４．２Ｖ又はそれよりも大きい充電カットオフ電圧の使用により、電池の比エネルギー、正極活物質の容量、及び平均動作電圧を増加させることができ、また電池を活性化させて、元のプロセスを変えずに、形成の効果、市販のリチウムイオン電池の比エネルギーの実質的な改善、及びリチウムイオン電池の競争力の賦与の目的を達成すると同時に、その最適活動状態に達するようにすることができる。

【００２２】

上記の実験結果のメカニズムの解明には、より多くの研究を必要とする。どのような理論による制限も受けないが、推測される理由は次のとおりである。

【００２３】

１．充電カットオフ電圧を高めると、正極から脱ドープされるリチウムイオンの量は大きく増加し、それが元の負極材料と釣り合わない状態にし、過剰のリチウムイオンを金属リチウムとして負極材料の表面に堆積させ、それがリチウムイオンを通すチャネルの一部を塞ぎ、また容量の低下及び繰返し充放電特性の劣化を引き起こす。負極材料の量の増加は、相対的に過剰なリチウムイオンのドーピングの要求を満たし、負極の表面にリチウムイオンが金属リチウムとして堆積するのを防止し、それによって保守特性（自己放電特性）及び繰返し充放電特性が影響を受けないようにする。正極材料と負極材料の適切な比率は、負極の表面へのリチウムイオンの堆積、及びリチウムイオンを通過させるためのチャネルの妨害を避け、それによって電池の容量が減衰するのを防止する。具体的にはリチウムイオン電池の充電カットオフ電圧が４．４５Ｖを超えると、普通の市販リチウムイオン電池では負極材料がかなり欠乏し、また過剰のリチウムイオンが負極の表面に堆積して金属リチウムを形成し、それによってリチウムイオンが通過するチャネルを塞ぎ、電池の容量を減衰させる。負極の含量を大きく増加させることにより、繰返し充放電サイクル回数が増すことによって引き起こされるリチウムイオン電池の容量の減衰を低減させることができる。この見地に従って、本件発明者等は多くの実験を行い、その結果が前述の仮定を証明した（実施例参照）。

【００２４】

２．ある一定の充電カットオフ電圧の範囲内では、電解液の分解はほとんどなく、電池の繰返し充放電特性に及ぼす影響は起こっても無視できるものである。高い分解電位を有する電解質、又は電解液の分解電位を高める添加剤が、よりすぐれた性能を生じさせる可能性がある。電解液の分解は主に正極上で起こる。従来の文献は、実験の結果に従って、電解質としての$LiPF_6$と溶媒としてのＥＣ／ＤＭＣの混合物とを含む電解液のアルミニウム箔表面上における分解電圧が、４．２Ｖであることを開示している。しかしながら、この要素は、現在市販されているリチウムイオン電池のサイクル寿命に必ずしも影響を及ぼさない。すなわち電解液が４．２Ｖを超える高い電圧下で分解するとしても、その電気エネルギーは主に化学エネルギーに変換され、電解質の分解に関係する電気エネルギーはきわめて少なく、従ってこの電解質の分解は、リチウムイオン電池のサイクル寿命には

ほとんど影響を及ぼさない。この分解電圧を超える電圧、例えば５．０Ｖを超える電圧については、物質Ａを電解液に加えることができ、又はより高い分解電圧を有する電解液Ｂを用いることができる。当業界で一般に用いられる電解液の成分の分解電位を表１に示す。溶媒の最低分解電圧が４．５Ｖより高いことが分かる。

【００２５】

【表１】

表１　様々な混合電解液の分解電位

溶質	$LiClO_4$	$LiAsF_6$	$LiPF_6$
混合溶媒	分解電位（Ｖ）	分解電位（Ｖ）	分解電位（Ｖ）
PC:DME	4.51	4.72	
PC:DEC	4.5	4.5	
PC:EC		4.5	
PC:EC:DME	4.5	4.62	
PC:DEC:2MLF		4.52	
EC:DEC		4.9	4.8
EC:DMC			4.9
B			5.9

【００２６】

３．充電カットオフ電圧が４．２Ｖを超える場合、このリチウムイオン電池は、従来の文献中で述べられているような構造の変化により引き起こされる容量の減衰を見せない。これは次の理由による可能性がある：アノード中へのリチウムイオンの最初のインターカレート後には、ＳＥＩ膜を形成する約１０％のリチウムイオンが存在し、それによってリチウムイオンの実際の空間が、リチウムイオンによって占められるべき空間よりも広くなる。すなわちリチウムイオンの利用できる空間は、活性化されたリチウムイオンに必要な空間を約１０％上回る。従って例え充電カットオフ電圧を高めることにより正極材料の構造が変化しても、すなわち格子パラメータが低下するとしても、サイクル寿命は影響を受けない。これは、実際の脱挿入及び挿入リチウムイオンによって占められる空間は、正極材料が実際に有する空間よりも狭く、従ってある程度の構造の変化は、リチウムイオンの脱ドープ及びドープを妨害せず、また電池のサイクル寿命に影響しないはずであることによる。充電カットオフ電圧の変化に対して構造がより安定な正極材料を用いると、より優れた性能が示される。実験の結果によれば、過充電した場合に正極が導電性の劣る不活性な物質を生じるとしても、それはリチウムイオンが完全に脱ドープされる場合にのみ起こる。例えば酸化リチウムコバルト、酸化リチウムニッケル、並びにドープ型の酸化リチウムコバルト及び酸化リチウムニッケルについては、これらを３Ｃ５Ａの電流で充電する場合、実験データは、電圧が約６．２０Ｖの場合のみ、大量の酸素を放出してリチウムイオンが完全に脱ドープされて絶縁体を形成することを示す。酸化リチウムマンガン及びドープ型酸化リチウムマンガンについては、電池の電位が約６．５０Ｖの場合、同じ充電電流でリチウムイオンは完全に脱ドープされた。一般には、現在市販されているリチウムイオン電池で実際に用いられる正極反応性物質の比エネルギーは、その理論上の容量よりもはるかに低く、たとえ適切な配合を用い、従って電池が過充電されないという条件下で充電カットオフ電圧を５．８Ｖまで高めたとしても、その理論上の容量を達成することはできない。従って本発明の方法は、幸運にもなお十分な安全性を持っている。

【００２７】

４．上記の要因に加えて電池の自己放電、集電体の選択、及び不動膜の形成は、すべてリチウムイオン電池のサイクル寿命に影響を及ぼし、またこれらの要因は主にリチウムイオン電池の調製に左右される。最適のプロセスを使用する場合、電池のサイクル寿命及び他の特性に影響を与えずに、容量、平均動作電圧、及び比エネルギーを大きく改良するこ

とができる。

【００２８】

従って本発明は、その比エネルギー及び平均動作電圧を効果的に改良することができる、リチウムイオン二次電池の新規の充電方法を提供するものである。従来の技術に反して本発明の方法は、充電カットオフ電圧を４．２Ｖ超５．８Ｖ未満まで高め、且つリチウムイオン単電池の正極材料と負極材料との比率を、理論上の容量に基づいて計算したときに１：１．０～１：２．５に制御することにより、電極活物質の有効性を高め、容量、エネルギー密度、及び電池の出力電圧を改良し、また電池の性能を維持する。よりすぐれた効果を達成するには本発明に用いる充電カットオフ電圧は、好ましくは４．３～５．２Ｖ、より好ましくは４．２～４．８Ｖである。これに加えて電池の正極材料と負極材料との比率は、充電カットオフ電圧４．２Ｖにおける理論上の容量に基づいて計算したときに１：１．０～１：２．５である。実験は、プロセスパラメータが上記の範囲を超える場合は、電池の特性が悪化し使用に適さないことを示す。正極材料と負極材料との比率が、理論上の容量に基づいて計算したときに１．０未満の場合、電池のサイクル寿命が過度に低下し、一方この比率が２．５を超える場合、電池の容積効率が著しく低下する。さらに充電カットオフ電圧が５．８Ｖを超える場合、電池の性能が劣り使用に適さない。

【００２９】

リチウムイオン二次電池の容量、比エネルギー、及び平均動作電圧は、充電カットオフ電圧を高めることにより、また理論上の容量に基づいて計算される正極材料と負極材料との比率を適切に調整することにより、電池の繰返し充放電特性に影響を与えずに、大きく改良することができる。これは、より大きな市場価値及びより広い適用範囲をリチウムイオン電池に持たせる。従ってまた、本発明の方法はさらに、正極材料の利用を最適化し、従って経済的な方法であることが分かる。本発明者等はこの方法が、さらに将来開発される比エネルギーがより高い正極及び負極材料に対しても使用でき、最適な効果を達成すると考える。

【００３０】

これに加えてこの方法において使用されるものは、この電池が極端な状況で動作するようなものではないことは注目するに値する。繰返し実験の後、本発明者等は、本発明の方法が電池の損傷の確率を増さないことを知った。従って本発明の方法はまた安全な方法でもある。

【００３１】

さらに言えば本発明は、比エネルギー及び平均動作電圧の改良された新規な二次電池を提供する。従来技術に反してこの二次電池の単電池の充電カットオフ電圧は、４．２Ｖ超５．８Ｖ未満であり、且つ充電カットオフ電圧４．２Ｖにおける理論上の容量に基づいて計算される正極材料と負極材料との比率が１：１．０～１：２．５である。従来のリチウムイオン二次電池電池と比較すると、本発明のリチウムイオン二次電池の容量、エネルギー密度、及び出力電圧は、大きく改良され、一方でそのサイクル寿命は、従来の技術による電池と同等である。よりすぐれた効果を達成するために、本発明に使用される前述の充電カットオフ電圧は、好ましくは４．３Ｖ～５．２Ｖの範囲、より好ましくは４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲にある。これに加えて、充電カットオフ電圧４．２Ｖにおける理論上の容量に基づいて計算される上記リチウムイオン単電池の正極材料と負極材料との比率は、１：１．０～１：２．５である。実験は、プロセスパラメータが上記の範囲を超える場合に、電池の特性が悪化し、使用に適さないことを示す。正極材料と負極材料との比率が、理論上の容量に基づいて計算したときに１．０未満である場合は、電池のサイクル寿命が過度に低下し、一方でこの比率が２．５を超える場合は、電池の容積効率が著しく低下する。さらに、充電カットオフ電圧が５．８Ｖを超える場合には、電池の性能が劣り使用に適さない。

【００３２】

さらに、本発明の方法は本発明のリチウムイオン二次電池に使用できるだけでなく、現在市販されているリチウムイオン二次電池などの従来の技術の方法により調製されるリチ

ウムイオン二次電池にも使用することができる。

【００３３】

限定をするわけではないが、次の内容を、本発明の方法で使用するリチウムイオン二次電池により具体的に導入する。一般にはリチウムイオン二次電池は、正極、負極、非水性電解質、及び正極と負極との間のセパレーターを含む。非水性電解質は、電解質としての$LiPF_6$などのリチウム含有金属塩を、炭酸エチレンや炭酸ジメチルなどの非水性溶媒中に溶解させることによって得ることができる。セパレーターは、上記非水性溶媒に不溶であり、ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂製の多孔膜である。正極材料と負極材料との比率は、充電カットオフ電圧４．２Ｖにおける理論上の容量に基づいて計算される。

【００３４】

正極：

正極は例えば、正極活材料、導電剤、及びバインダーを適切な溶媒中に分散して懸濁液を形成し、この懸濁液をアルミニウム箔などの集電体にコーティングし、次いでコーティングされた集電体を乾燥し、ローラによってプレスすることにより調製される。

【００３５】

本発明で使用される正極反応性物質は、リチウム含有化合物である。実施例では正極材料として酸化リチウムコバルト（リチウムコバルト複合酸化物）、酸化リチウムマンガン、及び酸化リチウムニッケルを使用するが、本発明の実施に当たっては、上記リチウム含有複合酸化物の特定の性質には限定されず、本発明では広範な正極反応性物質を用いることができることが理解される。これら酸化物の共通の特徴は、比エネルギーが電圧の増加とともに増加することであり、実験（実施例参照）は、充電カットオフ電圧が４．２０Ｖを超えると電池の容量は大きく上昇し、一方でその他の電池特性は影響を受けないことを示している。本発明はまた、正極活物質としてドープ型リチウム含有化合物、例えばリチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、並びにバナジウムの酸化物などの様々な酸化物及び硫化物を含有する様々な正極活物質を有するリチウムイオン電池に使用することもできる。これら正極活物質のなかでは、より高い電池電圧を有するリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$など）、リチウムマンガン複合酸化物（$LiMn_2O_4$など）、リチウムニッケル複合酸化物（$LiNiO_2$など）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（$LiNi_{1-x}Co_xO_2$など）、及びリチウムマンガンコバルト複合酸化物（$LiMn_xCo_{1-x}O_2$など）を用いることが好ましい。これに加えて本発明は、従来の導電剤及びバインダーを用いることができる。また正極活物質中の各成分の混合比率は当業界で周知の比率であることができる。

【００３６】

セパレーター：

本発明で使用するセパレーターは当業界で既知のセパレーターである。例えばこれは、合成樹脂製の不織布、ポリエチレン多孔膜やポリプロピレン多孔膜、及び同様の材料から形成される材料であることができる。

【００３７】

負極：

負極は例えば、負極活物質、導電剤、及びバインダーを適切な溶媒中に分散して懸濁液を形成し、この懸濁液を銅箔、ニッケル箔、又はステンレス鋼箔などの集電体にコーティングし、次いでコーティングされた集電体を乾燥し、ローラでプレスすることにより調製される。

【００３８】

本発明で使用する負極活物質は、例えばリチウムイオンを吸着及び脱着することができるリチウム合金（$Li_4Ti_5O_{12}$など）、金属酸化物（非晶質酸化スズ、WO_2、及びMoO_2など）、TiS_2、及び炭素質物質を含めたリチウムイオンをドープ及び脱ドープすることができる炭素質又は非炭素質物質であり、特に炭素質物質が望ましい負極活物質である。

【００３９】
本発明で使用する炭素質物質には、黒鉛、非配向黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、樹脂から焼結した炭素、気相で成長させた炭素、及び炭素ナノチューブがある。上記の特定の炭素繊維又は球状炭素を含む負極は高い充電効率を示すので、好ましくはメソ相アスファルトに基づく炭素繊維又はメソ相アスファルトに基づく球状炭素を炭素質物質として用いる。メソ相アスファルトに基づく炭素繊維又はメソ相アスファルトに基づく球状炭素は、従来の方法により得ることができる。
【００４０】
本発明ではどのような具体的制約もなしに、当業界で周知の種類の非水性電解質及びシェルを使用することができる。例えば、電解質を非水性溶媒中に溶解することによって調製した液体非水性電解質や、ポリマー、非水性溶媒、及び溶質を混合することによって調製したゲル状非水性電解質や、固体ポリマー非水性電解質などの非水性電解質を使用することができる。
【００４１】
電池構造は、間にセパレーターを挟んだアノードとカソードを巻くことによって形成される螺旋構造、又は間にセパレーターを挟んだアノードとカソードを積み重ねることによって形成される積層構造であることができる。しかしながら、電池の構造は特定の形状には限定されず、円筒形、角柱形、コイン形、ボタン形などであってもよい。
【００４２】
電圧を除いて充電及び放電のすべてのプロセスパラメータは、当業界で一般に使用されるものである。
【００４３】
本発明で使用される電圧は現在当業界で使用されている電圧よりも高いので、本発明の方法に用いられるまた本発明のリチウムイオン二次電池用の保護回路又は関連する装置及び上記回路を含む装備品には、必要な修正を施す。最初の過充電保護電圧が４．３５Ｖを超え、且つその過充電開放電圧が４．１５Ｖを超える場合、また好ましくはもし最初の過充電保護電圧が４．４５Ｖを超え、且つその過充電開放電圧が４．２５Ｖを超える場合、上記リチウムイオン二次電池用の保護回路の種類及び構造は特に限定されず、すなわちよく知られた構造を用いることができる。
【００４４】
これに加えてエネルギー源としてリチウムイオン二次電池を用いる本発明の電子装置は特に限定されない。上記電子装置が、４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧及び４．１５Ｖを超える過充電開放電圧を有するリチウムイオン単電池を具備する場合、また好ましくは４．４５Ｖを超える最初の過充電保護電圧及び４．２５Ｖを超える過充電開放電圧を有するリチウムイオン単電池を具備する場合、この装置は普通の構造であることができる。本発明の電子装置には、ノートブック型コンピュータ、ＰＤＡ、電動自転車、及び電動自動車などがある。
【００４５】
同様に本発明のリチウムイオン二次電池用の充電装置は、リチウムイオン単電池の充電カットオフ電圧を４．３Ｖ～５．８Ｖ、好ましくは４．３Ｖ～５．２Ｖ、より好ましくは４．３Ｖ～４．８Ｖの範囲内に制御するならば、任意の種類及び構造の充電装置であることができる。
【実施例】
【００４６】
本発明を具体的な実験の結果により、下記に詳細に記述する。
【００４７】
リチウムイオン単電池の調製：
本発明の実施例の一つにおいて、リチウムイオン単電池の調製方法を次のとおり記述する。
【００４８】

上記リチウムイオン単電池は、負極集電体として銅箔、正極集電体としてアルミニウム箔、正極反応性物質として酸化リチウムコバルト、また負極反応性物質としてＭＣＭＢを使用する。電池のタイプは角柱形６５３４６６である。酸化リチウムコバルトを、バインダーとしての７％のＰＶＤＦ及び５％の導電性カーボンブラックとともに混合し、次いでこれを溶剤ＮＭＰ中に１：１の比率で加える。負極材料は、バインダーとしての１０％のＰＶＤＦとともに直接に１：１の比率で混合してスラリーを形成する。正極用スラリーを正極集電体上にコーティングし、また負極用スラリーを負極集電体上にコーティングし、次いでこれらを乾燥し、プレスし、コーティング処理する。正極のコーティング用スラリーは、炭素質材料とＰＶＤＦの混合物を有機溶媒中に溶解することによって調製し、乾燥した正極上にコーティングする。このコーティングした正極をプレスし、再度焼き付ける。

【００４９】

乾燥した正極及び負極に導線とつなぎ、ＰＰ製のセパレーターをそれらの間に挿入する。巻取機により巻いて組立品を形成した後、この組立品を、アルミニウム又は鋼材製の電池シェル中に配置する。シェルとカバーを、レーザービームはんだ付けによりはんだ付けして合わせる。ＥＣ：ＤＥＣ：ＤＭＣ＝１：１：１の混合溶媒及び１Ｍ　$LiPF_6$の電解質を含有する電解液を、１．５％未満の相対湿度において電池に注入する。注入の後で、この電池を直ちに封止する。

【００５０】

［実施例１］

四辺形タイプ６５３４６６の数種類のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。これらの電池の正極材料と負極材料との比率はそれぞれ、１：１．０、１：１．０５、１：１．１、１：１．１５、１：１．２、１：１．２５、及び１：１．３である。充電カットオフ電圧４．２０Ｖを用いる形成及び試験の後で、これらの電池は算術平均容量１１１３ｍＡｈ、重量比エネルギー（ｗｅｉｇｈｔ　ｓｐｅｃｉｆｉｃ　ｅｎｅｒｇｙ）１０２Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．７０Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８５．７２％を保持している。

【００５１】

［実施例２］

四辺形タイプ６５３４６６の数種類のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。これらの電池の正極材料と負極材料の比率はそれぞれ、１：１．０、１：１．０５、１：１．１、１：１．１５、１：１．２、１：１．２５、及び１：１．３である。充電カットオフ電圧４．３０Ｖを用いる形成及び試験の後で、これらの電池は算術平均容量１２０６ｍＡｈ、重量比エネルギー１１３Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．７５Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８６．３１％を保持している。

【００５２】

［実施例３］

四辺形タイプ６５３４６６の数種類のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。これらの電池の正極材料と負極材料との比率はそれぞれ、１：１．０、１：１．０５、１：１．１、１：１．１５、１：１．２、１：１．２５、及び１：１．３である。充電カットオフ電圧４．３５Ｖを用いる形成及び試験の後で、これらの電池は算術平均容量１２５３ｍＡｈ、重量比エネルギー１１９Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．８Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８４．７９％を保持している。

【００５３】

［実施例４］

四辺形タイプ６５３４６６の数種類のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。これらの電池の正極材料と負極材料との比率はそれぞれ、１：１．０、１：１．０５、１：１．１、１：１．１５、１：１．２、１：１．２５、及び１：１．３である。充電カットオフ電圧４．４０Ｖを用いる形成及び試験の後で、これらの電池は算術平均容量１３０２ｍＡｈ、重量比エネルギー１２３Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．８０Ｖを有し、４

００サイクルの繰返し充放電後の容量は８３．９３％を保持している。

【００５４】

［実施例５］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。この電池の正極材料と負極材料との比率は１：１．４５である。充電カットオフ電圧４．４５Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１３６５ｍＡｈ、重量比エネルギー１２９Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．８５Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８４．５６％を保持している。

【００５５】

［実施例６］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。この電池の正極材料と負極材料との比率は１：１．６０である。充電カットオフ電圧４．６０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１６９２ｍＡｈ、重量比エネルギー１６５Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８５．１３％を保持している。

【００５６】

［実施例７］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。この電池の正極材料と負極材料との比率は１：１．７である。充電カットオフ電圧４．８０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１８２４ｍＡｈ、重量比エネルギー１７８Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８３．９２％を保持している。

【００５７】

［実施例８］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。この電池の正極材料と負極材料との比率は１：１．９であり、高分解電位を有する物質Ａを加えるか、又は高分解電位を有する電解液Ｂを用いる。充電カットオフ電圧５．００Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１８９４ｍＡｈ、重量比エネルギー１８６Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９３Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８１．２３％を保持している。

【００５８】

［実施例９］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。ただし１５％の別のリチウム含有化合物Ｃを正極材料スラリーに加える。この正極材料と負極材料との比率は１：２．２である。充電カットオフ電圧５．２０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１９６２ｍＡｈ、重量比エネルギー１９４Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９６Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８１．１９％を保持している。

【００５９】

［実施例１０］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。ただし１５％の別のリチウム含有化合物Ｃを正極材料スラリーに加える。この正極材料と負極材料との比率は１：２．３である。充電カットオフ電圧５．４０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１９６８ｍＡｈ、重量比エネルギー１９５Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９６Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は８１．１９％を保持している。

【００６０】

［実施例１１］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。ただし１５％の別のリチウム含有化合物Ｃを正極材料スラリーに加える。この正極材料と負極

材料との比率は１：２．４である。充電カットオフ電圧５．６０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１９７０ｍＡｈ、重量比エネルギー１９５Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９６Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は７９．９７％を保持している。

【００６１】

［実施例１２］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。ただし１５％の別のリチウム含有化合物Ｃを正極材料スラリーに加える。この正極材料と負極材料との比率は１：２．５である。充電カットオフ電圧５．８０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１９７２ｍＡｈ、重量比エネルギー１９５Ｗｈ／ｋｇ、平均動作電圧３．９６Ｖを有し、４００サイクルの繰返し充放電後の容量は７８．８２％を保持している。

【００６２】

［比較例１３］

四辺形タイプ６５３４６６のリチウムイオン電池を、上記の方法により調製する。ただし１５％の別のリチウム含有化合物Ｃを正極材料スラリーに加える。この正極材料と負極材料との比率は１：２．６である。充電カットオフ電圧５．９０Ｖを用いる形成及び試験の後で、この電池は容量１５６５ｍＡｈを有し、１５サイクルの繰返し充放電後の容量は１２．３１％を保持している。

【００６３】

充電電圧が４．２Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇につれて増加すること、充電電圧が４．４５Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇及び正極材料と負極材料との比率の上昇につれて引き続きさらに増加すること、充電電圧が５．８Ｖを超すと電池の特性は悪化することが、上記実施例から分かる。

【００６４】

［実施例１４～１７及び比較例１８］

正極活物質として酸化リチウムマンガンを用いて、リチウムイオン電池を前述の方法により調製する。ここでは正極スラリーは、酸化リチウムマンガン４ｇ、カーボンブラック０．６ｇ、ＰＶＤＦ　０．３２ｇ、及びＮＭＰ　４．９２ｇからなる。また負極スラリーは、ＭＣＭＢ　２．６ｇ、ＰＶＤＦ　０．２６ｇ、及びＮＭＰ　３．０ｇからなる。電池は四辺形タイプ６５３４６６リチウムイオン電池である。実験データを表２に示す。

【００６５】

【表２】

表２

例	充電カットオフ電圧（Ｖ）	処理上の変更	繰返し充放電特性	容量（mAh）
実施例14	4.20	－	400サイクルの繰返し充放電の後84.23％を保持	375
実施例15	4.30	－	400サイクルの繰返し充放電の後85.12％を保持	405
実施例16	4.60	正極材料と負極材料との比率は1：1.6	400サイクルの繰返し充放電の後83.45％を保持	575
実施例17	5.80	正極材料と負極材料との比率は1：2.5、物質Ａを電解液に加える	400サイクルの繰返し充放電の後82.83％を保持	567
比較例18	5.90	正極材料と負極材料との比率は1：2.7、物質Ａを電解液に加える	30サイクルの繰返し充放電の後54.23％を保持	312

【００６６】

実施例１４～１７及び比較例１８は、正極活物質として酸化リチウムマンガンを用いた場合、電池が実施例１～１２及び比較例１３と同様の結果を得ることを示す。すなわち充電電圧が４．２Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇につれて増加し、また充電電圧が４．４５Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇及び正極材料と負極材料との比率の上昇につれて引き続きさらに増加し、充電電圧が５．８Ｖを超すと、電池の特性は悪化する。

【００６７】

［実施例１９～２２及び比較例２３］

正極活物質として酸化リチウムコバルトを用いたリチウムイオン電池調製のための前述の方法に従って、正極活物質として酸化リチウムニッケルを用いて、リチウムイオン二次電池を調製する。ここでは正極スラリーは、酸化リチウムニッケル４ｇ、カーボンブラック０．２ｇ、ＰＶＤＦ　０．２ｇ、及びＮＭＰ　４．８０ｇからなり、また負極スラリーは、ＭＣＭＢ　３．５ｇ、ＰＶＤＦ　０．３５ｇ、及びＮＭＰ　４．０ｇからなる。この電池は四辺形タイプ０６３０４８リチウムイオン電池である。実験データを表３に示す。

【００６８】

【表３】

表３

例	充電カットオフ電圧（Ｖ）	処理上の変更	繰返し充放電特性	容量（mAh）
実施例19	4.20	－	400サイクルの繰返し充放電の後81.23％を保持	610
実施例20	4.30	－	400サイクルの繰返し充放電の後80.72％を保持	675
実施例21	4.60	正極材料と負極材料との比率は1：1.6	400サイクルの繰返し充放電の後78.32％を保持	912
実施例22	5.80	正極材料と負極材料との比率は1：2.5、物質Ａを電解液に加える	400サイクルの繰返し充放電の後75.83％を保持	879
比較例23	5.90	正極材料と負極材料との比率は1：2.7、物質Ａを電解液に加える	50サイクルの繰返し充放電の後47.53％を保持	796

【００６９】

実施例１９～２２及び比較例２３は、正極活物質として酸化リチウムニッケルを用いた場合、電池が実施例１～１２及び比較例１３と同様の結果を得ることを示す。すなわち充電電圧が４．２Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇につれて増加し、また充電電圧が４．４５Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇及び正極材料と負極材料との比率の上昇につれて引き続きさらに増加し、充電電圧が５．８Ｖを超すと、電池の特性は悪化する。

【００７０】

［実施例２４～２７及び比較例２８］

正極活物質として酸化リチウムコバルトを用いたリチウムイオン二次電池調製のための前述の方法に従って、正極活物質としてコバルトでドープした酸化リチウムニッケルを用いて、リチウムイオン二次電池を調製する。ここでは正極スラリーは、酸化リチウムニッケル４ｇ、カーボンブラック０．２ｇ、ＰＶＤＦ　０．２ｇ、及びＮＭＰ　４．８０ｇからなり、また負極スラリーは、ＭＣＭＢ　３．５ｇ、ＰＶＤＦ　０．３５ｇ、及びＮＭＰ　４．０ｇからなる。この電池は四辺形タイプ０６３０４８リチウムイオン電池である。実験データを表４に示す。

【００７１】

【表４】

表４

例	充電カットオフ電圧（Ｖ）	処理上の変更	繰返し充放電特性	容量（mAh）
実施例24	4.20	－	400サイクルの繰返し充放電の後81.23％を保持	623
実施例25	4.30	－	400サイクルの繰返し充放電の後80.72％を保持	682
実施例26	4.60	正極材料と負極材料との比率は1：1.6	400サイクルの繰返し充放電の後78.32％を保持	934
実施例27	5.80	正極材料と負極材料との比率は1：2.5、物質Ａを電解液に加える	400サイクルの繰返し充放電の後75.83％を保持	919
比較例28	5.90	正極材料と負極材料との比率は1：2.7、物質Ａを電解液に加える	50サイクルの繰返し充放電の後39.53％を保持	697

【００７２】

実施例２４～２７及び比較例２８は、正極活物質としてコバルトでドープした酸化リチウムニッケルを用いた場合、電池が実施例１～１２及び比較例１３と同様の結果を得ることを示す。すなわち充電電圧が４．２Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇につれて増加し、また充電電圧が４．４５Ｖを超すと、容量、動作電圧、及び重量比エネルギーが充電電圧の上昇及び正極材料と負極材料との比率の上昇につれて引き続きさらに増加し、充電電圧が５．８Ｖを超すと、電池の特性は悪化する。ところでこれらの結果は、本発明の方法が正極材料としてのいくつかの特定のリチウム含有複合酸化物に限定されず、様々なリチウムイオン二次電池に広く用いることができることを示す。

【００７３】

本発明の方法は、下記の態様において、リチウムイオン電池の生産及び関連する製品の改良に用いることができる。

【００７４】

１．リチウムイオン単電池が理論上の比エネルギーから計算される最適容量を得るように正極材料と負極材料との比率を調整した後で、電池の形成及び試験中に充電カットオフ電圧を４．２Ｖ～５．８Ｖの範囲内に制御することによって、大きい容量及びすぐれた繰返し充放電特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることができる。この方法の利点は、実質的にコストを増大することなく、比エネルギー及び平均動作電圧を大きく改良すること、また同時に当初の化成プロセスが達成する効果を伴うことである。従ってリチウムイオン電池の製造者に関しては、企業の利幅及び競争力を改善し、またこのリチウムイオン電池を用いた製品に関しては、そのリチウムイオン電池の容量及び平均動作電圧の増加によって、それらの性能を改良する。

【００７５】

２．本発明に基づくリチウムイオン二次単電池の保護回路は、４．１５Ｖを超える過充電開放電圧及び４．３５Ｖを超える最初の過充電保護電圧を有する。

【００７６】

３．本発明に従って調製されるリチウムイオン単電池は、本発明の技術的特徴を有する上記保護回路と組み合わせ、リチウムイオン二次電池を形成することができる。

【００７７】

４．　本発明の技術的特徴を有する保護回路は、エネルギー源としてリチウムイオン二次電池を有する携帯式電子装置及び製品に用いることができる。

【００７８】

本発明の技術は、リチウムイオン二次電池の容量、平均動作電圧、及び比エネルギーを改良する大きな商業的価値を有し、またリチウムイオン電池の基礎理論の研究にある程度貢献する。本発明の技術がリチウムイオン二次電池産業全体の成長を推進させることができると信ずる。

フロントページの続き

(74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
(74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
(74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
(72)発明者 レン，シャオピン
中華人民共和国，ベイジン １０００２９，アンワイ，４５ シャオガンベイリ，シジジャユアン，４ハオロウ，１７エー
(72)発明者 スン，ジー
中華人民共和国，ベイジン １０００２９，アンワイ，４５ シャオガンベイリ，シジジャユアン，４ハオロウ，１７エー

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開平０４－３４９３６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０７１５０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３２１３１０（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０３４６６（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０５７４０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１４５９７９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１７６５５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５９９２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 10/44
H01M 10/05