

(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2012-216401

(P2012-216401A)

(43) 公開日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/00 102	5E078
H01M 4/13 (2010.01)	H01M 4/02 101	5H029
H01G 9/058 (2006.01)	H01G 9/00 301A	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-80443 (P2011-80443)	(71) 出願人	000005348
(22) 出願日	平成23年3月31日 (2011. 3. 31)		富士重工業株式会社
			東京都新宿区西新宿一丁目7番2号
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	宇都宮 隆
			東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富士
			重工業株式会社内
		Fターム(参考)	5E078 AA05 AB06 BA26 BA27 BA29
			BA38 BA73
			5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AJ14 AK01
			AK03 AK05 AK15 AK16 AL02
			AL06 AL07 AL11 AM03 AM04
			AM05 AM07 CJ15 HJ16 HJ19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン蓄電デバイス

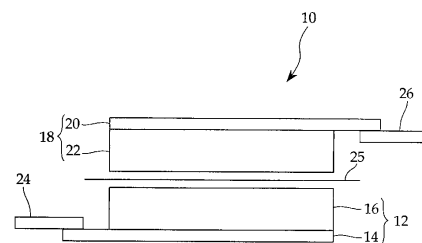
(57) 【要約】

【課題】 正極をリチウム源として、第三極を設けることなく、簡便、安全かつ短時間で目的の量をプレドープすることができるとともに、サイクル特性が向上し、更にエネルギー密度の低下を抑制可能なリチウムイオン蓄電デバイスを提供する。

【解決手段】 リチウム含有化合物であってリチウムイオンを脱挿入可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを脱挿入可能な負極活物質を有する負極と、を備え、

前記正極活物質からリチウムイオンを脱離した後再挿入できない容量である正極活物質の不可逆容量が、前記負極活物質においてリチウムイオンを可逆的に脱挿入する容量である負極活物質の使用容量の6%～40%であることを特徴とするリチウムイオン蓄電デバイスが得られた。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム含有化合物であってリチウムイオンを脱挿入可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを脱挿入可能な負極活物質を有する負極と、を備え、

前記正極活物質からリチウムイオンを脱離した後再挿入できない容量である正極活物質の不可逆容量が、前記負極活物質においてリチウムイオンを可逆的に脱挿入する容量である負極活物質の使用容量の 6 % ~ 40 %であることを特徴とするリチウムイオン蓄電デバイス。

【請求項 2】

正極の初回充放電効率が 50 % ~ 94 %であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン蓄電デバイス。

10

【請求項 3】

前記負極活物質の可逆容量に対する使用領域が 4 % ~ 80 %であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン蓄電デバイス。

【請求項 4】

前記正極活物質が、酸化物、有機物、硫化物、リン酸塩、金属錯体、導電性高分子、および金属から選択される 1 種類以上の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、リチウムイオン蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン蓄電デバイスの正極、及び負極に対して予めリチウムイオンをドーブすることによりリチウムイオン蓄電デバイス内の電極の不可逆容量を抑制するブレドープ技術が知られている。

【0003】

例えば、集電体に貫通孔のある孔開き箔を使用した垂直ブレドープ法が特許文献 1 に記載されている。垂直ブレドープ法では、正極、負極の他に、正極や負極にリチウムイオンを供給するための第 3 極を用いる。

30

【0004】

また、正極活物質として $Li_{3-x}M_xN$ を用いて、正極から負極へブレドープを行う技術が、例えば特許文献 2 に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 4126157 号

【特許文献 2】特開 2010 - 102841

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載の垂直ブレドープ法では、正極、負極以外の第 3 極を用いる必要があるために、通常のリチウムイオン蓄電デバイスよりも製造工程が複雑になり、時間とコストが必要となる。また、金属リチウムを使用するため、ブレドープ後に金属リチウムが微粉として残留する可能性があり、安全性に影響を及ぼす。さらに第 3 極はブレドープ完了後は不要になるため、第 3 極がない場合と比べるとエネルギー密度的に不利である。

【0007】

特許文献 2 に記載の正極活物質は、一般的には負極活物質への適用が検討されている材料であり、リチウムイオンが挿入・脱離する反応電位が 0.8 V 付近と低い。このような

50

活物質を正極に用いると集電体の溶解等により安全性が損なわれる。また、活物質、導電助剤、バインダーなどが混合された正極活物質層の密度によっては安定した特性を得ることが難しい。

【0008】

さらに、材料の取り扱いには、水分や酸素の厳密な雰囲気調整が必要となるなど大掛かりな設備が必要となる。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、簡便にブレドープを実施可能であり、安全性を損なうことなく、エネルギー密度向上とサイクル特性向上を達成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的を達成するため、本発明によると、リチウム含有化合物であってリチウムイオンを脱挿入可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを脱挿入可能な負極活物質を有する負極と、を備え、前記正極活物質からリチウムイオンを脱離した後再挿入できない容量である正極の不可逆容量が、前記負極活物質においてリチウムイオンを可逆的に脱挿入する容量である負極の使用容量の6%～40%であることを特徴とするリチウムイオン蓄電デバイスが提供された。

【0011】

本発明のリチウムイオン蓄電デバイスにおいて、正極の初回充放電効率が50%～94%であると、リチウムイオン蓄電デバイスのサイクル特性が更に向上する。

【0012】

更に、負極活物質の可逆容量に対する使用領域が4%～80%である場合にも、リチウムイオン蓄電デバイスのサイクル特性が更に向上する。

【0013】

本発明で用いられる正極活物質は、酸化物、有機物、硫化物、リン酸塩、金属錯体、導電性高分子、又は金属から選択される1種類以上の化合物を含むと好ましい。このような正極活物質を用いることにより、正極およびセルの作製時、ブレドープ時、ブレドープ後の充放電時に物理的、化学的安定性が保たれる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のリチウムイオン蓄電デバイスでは、正極からブレドープを行うことができるので第3極が不要となり、簡便に且つ安全にブレドープを行うことができる。第3極からブレドープする場合よりも、短時間で目的の量をブレドープすることができる。

【0015】

また、正極の不可逆容量を上述の範囲とすることで、サイクル特性が向上する。さらに、第3極が不要となり、エネルギー密度の低下を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施の形態における蓄電デバイス内部を模式的に示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について図1を参照しつつ説明する。

【0018】

本発明のリチウムイオン蓄電デバイス10は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極18と、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極12と、正極18と負極12間を満たす非水電解液とを備えている。リチウムイオン蓄電デバイス10は、正極18と負極12との間におけるリチウムイオンの移動により充放電を行い、放電時に電流を取り出すことができるデバイス、例えば、リチウム

10

20

30

40

50

イオン二次電池、又はリチウムイオンキャパシタである。

【0019】

正極18と負極12はフィルム状のセパレータ25を介して積層されており、セパレータ25には非水電解液が浸透している。正極18と負極12とが複数ある場合には、正極18と負極12とが交互に積層される。また、平板上に積層される積層型の電極ユニットや積層したものを捲回した捲回型の電極ユニットのいずれでも本発明に適用できる。ここで、「ドーブ」とは、吸蔵・挿入の他に吸着・担持等も含む概念であり、「脱ドーブ」とはその逆の概念である。例えば、リチウムイオン蓄電デバイス10としては、リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等が含まれる。

【0020】

本実施形態において、負極12は、Cu箔等の金属基板からなり、リード24が接続された負極集電体14と、負極集電体14の片面または両面に設けられた負極活物質層16とから構成される。負極活物質層16は、負極活物質、バインダー、及び導電助剤をNMP等の溶媒を用いてスラリーにし、塗布・乾燥させて形成される。

【0021】

負極活物質は、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な物質であって、金属材料、その他リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料や金属材料や合金材料や酸化物、又はこれらの混合物が用いられる。負極活物質の粒径は0.1~30 μm であることが好ましい。金属材料としては例えばシリコンやスズが挙げられる。合金材料としては例えばシリコン合金やスズ合金が挙げられる。酸化物としては例えば酸化シリコン、酸化スズ、酸化チタンが挙げられる。炭素材料としては例えば黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、ポリアセン系有機半導体等が挙げられる。これらの材料を混合して用いても良い。本発明では、シリコン元素やスズ元素等を含む合金系負極を有する蓄電デバイスに対し特に効果的である。

【0022】

本実施形態において、正極18は、Al箔等の金属基板からなり、リード26が接続された正極集電体20と、正極集電体20の片面または両面に設けられた正極活物質層22とから構成される。正極活物質層22は、正極活物質、バインダー、及び導電助剤をNMP等の溶媒を用いてスラリーにし、塗布・乾燥させて形成される。

【0023】

本発明では、正極活物質の不可逆容量が負極活物質の使用容量の6%から40%、好ましくは8%から25%となるように、正極活物質の種類および量が調整される。本発明において正極活物質の不可逆容量とは、正極活物質からリチウムイオンを脱理した後再挿入できない容量のことをいう。また本発明において負極活物質の可逆容量とは、負極活物質が本来的に有している容量であって、リチウムイオンを可逆的に脱挿入できる容量のことをいう。さらに、本発明において負極活物質の使用容量とは、負極活物質の可逆容量のうち、セル設計において、正極との間でリチウムイオンを可逆的に脱挿入する容量のことをいう。正極活物質の不可逆容量が負極活物質の使用容量の6%未満、40%超の領域では蓄電デバイスのサイクル特性が低下する。

【0024】

このように、本発明では、正極活物質の不可逆容量を負極活物質の使用容量との関係で百分率で表したが、これは以下の理由による。電極の単位面積あたりの容量(mAh/cm^2)は、活物質の種類や組成比だけではなく、電極目付け(mg/cm^2)によってもコントロール可能である。よって、電極にどのような容量を持たせるか等のセル設計を行う際には、種々のパラメータが存在し、そのセル設計は無限のパターンが存在する。一方で、正極と負極の容量バランスは、どのような材料や目付けの電極を使用したとしても百分率で表すことが可能であり、負極の使用容量に対する正極の不可逆容量を規定することは、セル設計にとって非常に重要な意味を持つ。なお、参考までに、本発明において百分率で表した正極不可逆容量を実際の容量に換算する場合には、正極不可逆容量、100~1000 mAh/g 程度(1%あたり、およそ1~10 mAh/g)が想定される。また、負極の可逆容量は100~4200 mAh/g 程度が想定される。

10

20

30

40

50

【0025】

また、本発明では、正極の初回充放電効率が50%～94%となるように、正極活物質の種類および量が調整されることが好ましい。初回充放電効率とは、初回放電/初回充電×100で求められる値である。初回充電とは、蓄電デバイスを組み上げた後に初めて充電（リチウムイオンを正極側から放出し負極側に挿入すること）を行うことをいう。初回放電とは、蓄電デバイスを組み上げた後に初めて放電（リチウムイオンを負極側から放出し正極側に挿入すること）を行うことをいう。なお、充電と放電を1セットで1サイクルという。

【0026】

正極の初回充放電効率を50%～94%とすることで、サイクル特性が向上する。62%～86%とすることでサイクル特性がさらに向上する。50%未満、94%超にするとサイクル特性が低下する。

【0027】

正極活物質としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能なリチウム含有化合物であって、酸化物、リン酸塩、有機物、硫化物（有機硫黄、無機硫黄を含む）、リン酸塩、金属錯体、導電性高分子、金属等を用いることができる。特に、正極およびセルの作製時、プレドーブ時、プレドーブ後の充放電時に物理的、化学的に安定な材料であることが必要である。このような観点からは酸化物が特に好ましい。有機物や硫化物等その他上述の材料も単独で使用可能であるが酸化物と混合することがより好ましい。

【0028】

また、リチウム放出量の大きい正極活物質が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等の遷移金属酸化物やリン酸塩、アルコキシド材料、フェノキシド材料、ポリピロール材料、アントラセン材料、ポリアニリン材料、チオエーテル材料、チオフエン材料、チオール材料、スルフラン材料、ブルスルフラン材料、チオラート材料、ジチアゾール材料、ジスルフィド材料、ポリチオフエン材料等の有機化合物や硫化物や導電性高分子、またはリチウムを予め付与した無機硫黄などを使用することができる。これらの材料は主たる可逆性活物質として使用することもできるし、不可逆容量を増加させるための補助的な活物質として使用することもできる。不可逆容量を増加させるために使用された活物質は、リチウムイオン放出後、正極中に保持され続けても、別の化合物へ変化しても、電解中に溶解しても、気体となって放出されても構わない。

【0029】

正極活物質の粒径は0.1～30 μm であることが好ましい。このような材料を選択することで、負極プレドーブを所望の態様で行うことができる。正極の不可逆容量を調整するために、正極活物質を適宜選択し、1種類又は混合物として用いることができる。

【0030】

本発明に用いられる電解液は、高電圧でも電気分解を起こさないという点、リチウムイオンが安定に存在できるという点から、非水電解液であり、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを溶媒に溶解した電解液を使用する。電解質や溶媒は特に制限されるものではないが、例えば、電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等やこれらの混合物を用いることができる。これらの電解質は単独使用しても、複数種類を併用してもよい。本発明では、 LiPF_6 や LiBF_4 が特に好ましく使用される。さらに、非水電解液の溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（MEC）等の鎖状カーボネート、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、アセトニトリル（AN）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-シオキシラン（DOXL）、ジメチルスホキシド（DMSO）、スルホラン（SL）、プロピオニトリル（PN）等の比較的分子量の小さい溶媒、又はこれらの混合物を使用することができる。本発明の電解液における溶媒は鎖状カーボネート

10

20

30

40

50

と環状カーボネートの混合物であると好ましい。2種類以上の鎖状カーボネートや2種類以上の環状カーボネートを用い多混合物であってもよい。また、必要に応じて溶媒にはフルオロエチレンカーボネート（FEC）等が添加される。

【0031】

本発明において、プレドープとは、初回充電前に予め任意の容量のリチウムイオンを負極にドープしておくことを意味する。負極の不可逆容量分（最初の充電容量から最初の放電容量を差し引いた容量）を負極外部から予めドープすることで補うことがプレドープの目的の1つであるが、可逆容量分をドープしても構わない。本発明においては可逆容量分のドープでサイクル特性向上という効果が得られている。本発明において負極外部とは正極である。プレドープは40以下（以下）の環境下が行われることが好ましい。40以下という低温の環境下では、プレドープ時の電解液からのガス発生や、SEI被膜の形成が回避される。これにより、プレドープが均一に行われる。

10

【0032】

本発明では、負極活物質の使用領域が、負極の可逆容量の4～80％であることが好ましい。

【0033】

負極活物質の使用領域とは、正負極が組み合わされたセルからエネルギーを取り出すために行う充電末端と放電末端の間のSOC（State Of Charge）領域のことであり、初回充電容量がこれにあたる。このSOC領域における充放電容量が使用容量である。負極活物質の可逆容量とは、負極活物質が本来的に有している容量であって、リチウムイオンを可逆的に脱挿入できる容量のことをいう。負極活物質の使用領域は、正極の不可逆容量と正極の可逆容量でコントロールすることができる。すなわち、正極の不可逆容量で負極活物質の使用領域の下限値を規定でき、それに加えて正極の可逆容量で負極活物質の使用領域の上限値を規定することができる。負極活物質の使用領域が可逆容量の4～80％であれば、サイクル特性が向上する。負極活物質の使用領域が可逆容量の10～70％であることがさらに好ましい。4％未満、80％超の領域では電極へのダメージが大きく、サイクル特性が低下する。

20

【0034】

以上のように、本発明の実施の形態によれば、正極において最適な材料を選択することで、製造プロセスを追加することなく、プレドープが可能となり、エネルギー密度の向上、サイクル特性の向上、安全性の向上、製造コストの低減という効果が得られる。

30

【0035】

また、耐久性が飛躍的に向上するという効果に加えて、プレドープ工程が極めて簡単でかつ短時間で完了するという生産性の面で優れた効果が得られる。

【0036】

さらに、本発明の蓄電デバイスでは、対向する電極からリチウムイオンが移動するため、プレドープ時の電解液からのガス発生や、SEIの形成が回避され、リチウムイオンの正負極へのプレドープが均一に行われるという品質面での効果も得られる。

【0037】

また、短時間での処理により、電極の電解液による含浸も均一に行われ、負極へのリチウム金属析出の可能性も低下することになる。プレドープの均一化とリチウム析出の可能性低下により、蓄電デバイスの歩留まりが飛躍的に改善され、工業的に重要な利益が得られる。

40

【実施例】

【0038】

以下、本発明の効果を裏付ける参考例としての実験例を示すとともに、実施例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【0039】

< 正極からのプレドープと第3極からのプレドープの比較 >

（実験例1 - 5）

50

(1) 正極の作製

正極活物質として LiCoO_2 を 90 質量部、バインダーとして P V d F を 5 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 5 質量部を秤量し、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 100 質量部を用いて正極スラリーを調製した。A 1 箔集電体 (塗工部分 $26 \times 40 \text{ mm}$ 、厚み $10 \mu\text{m}$ 、リード接続用の凸状タブ部あり) 上に、正極スラリーをドクターブレード法により塗布、乾燥後、プレスにより、厚み $100 \mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。正極活物質層の目付けは 20 mg/cm^2 とし、負極活物質の可逆容量の 50 % となるようにした。このような手順で、集電体の両面に正極活物質層が形成された正極を 10 枚作製した。

【0040】

10

(2) 負極の作製

負極活物質としてシリコン (アルドリッチ社製のシリコンパウダー) を粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下に粉砕したものを 70 質量部、バインダーとしてポリイミドを 15 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 5 質量部を秤量し、N M P 130 質量部を用いて負極スラリーを調製した。C u 箔集電体 (塗工部分 $24 \times 38 \text{ mm}$ 、厚み $10 \mu\text{m}$ 、リード接続用の凸状タブ部あり) 上に、負極スラリーをドクターブレード法により塗布、乾燥後、プレスにより、厚み $26 \mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。負極活物質層の目付けは 2.1 mg/cm^2 とした。このような手順で、集電体の両面に負極活物質層が形成された負極を 9 枚、集電体の片面にのみ負極活物質層が形成された負極を 2 枚作製した。

【0041】

20

(3) セルの作製

上述のように作製した負極と正極とを交互に、且つ片面にのみ負極活物質層が形成された負極が外側に配置されるように (負極活物質層が内側を向くように)、ポリエチレンセパレータ (厚み $25 \mu\text{m}$) を介して積層させた (電極積層体)。さらに、各正極集電体のタブ部が一体となるように溶接し、さらにアルミニウム製のリードを溶接した。同様に各負極集電体のタブ部が一体となるように溶接し、さらにニッケル製のリードを溶接した。

この正極、負極からなる積層体を、アルミニウムラミネートの外装材を用いて、各リードを外部に露出させつつ電解液注入口を残して密閉融着した。電解液注入口より、リチウム塩として LiPF_6 を 1.2 M 溶解した E C / D M C / F E C が 70 : 25 : 5 の混合溶媒を用いた電解液を注入し、その後アルミニウムラミネートの外装材を完全に封止した。

30

【0042】

(4) プレドープ工程

上述のように作製したセルの正極と負極のそれぞれのリードを、充放電試験装置 (アスカ電子社製) の対応する端子に接続し、正極から負極へ 0.1 C の充電レートで、10 % (実験例 1)、20 % (実験例 2)、30 % (実験例 3)、40 % (実験例 4)、50 % (実験例 5) までそれぞれプレドープを行った。各実験例のプレドープ時間を表 1 に示す。

【0043】

40

(実験例 6 - 10)

正極および負極は、集電体として貫通孔を有する集電体 (厚み $10 \mu\text{m}$ 、開口率 55 %) を用いる以外は、実施例 1 - 5 と同様に電極積層体を作製した。

本実験例では、正極と負極以外に、第 3 極としてのリチウム極を用いる。リチウム極は、金属リチウム箔を $26 \times 40 \text{ mm}$ のタブ付き集電体に貼り付けて作製した。金属リチウムの厚みは、実験例 6 - 10 のプレドープ量に応じて設定した。

作製したリチウム極をポリエチレンセパレータを介して電極積層体上に積層した。正極集電体のタブ部は実験例 1 - 5 と同様にリードと溶接した。リチウム極集電体のタブ部は各負極集電体のタブ部と一体となるように溶接し、さらにニッケル製のリードを溶接した。このリチウム極、正極、負極からなる積層体を、アルミニウムラミネートの外装材を用いて、各リードを外部に露出させつつ電解液注入口を残して密閉融着した。電解液注入口

50

より、リチウム塩として LiPF_6 を 1.2 M 溶解した EC / DMC / FEC が 70 : 25 : 5 の混合溶媒を用いた電解液を注入し、その後アルミニウムラミネートの外装材を完全に封止した。

【0044】

負極とリチウム極とは、集電体同士が接続されているため、短絡している。よって、プレドープは、電解液の注入と共に開始する。それぞれの金属リチウム量に応じて、10%（実験例1）、20%（実験例2）、30%（実験例3）、40%（実験例4）、50%（実験例5）プレドープされた。各実験例のプレドープ時間を表1に示す。

【0045】

【表1】

10

	実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	実験例 5	実験例 6	実験例 7	実験例 8	実験例 9	実験例 10
PD 方法	正極	正極	正極	正極	正極	垂直	垂直	垂直	垂直	垂直
PD 量	10%	20%	30%	40%	50%	10%	20%	30%	40%	50%
PD 時間	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.41	0.82	1.37	2.73	5.67

【0046】

20

正極からプレドープすることによって、第三極からプレドープする場合よりも短時間で目的のプレドープ量とすることができた。プレドープ量が大きいくほど効果が大きくなっていることがわかる。第3極からプレドープする場合は、リチウムイオンの拡散する距離が大きく、拡散する際に透過する電極やセパレータがリチウムイオン移動の抵抗となっているため長い時間を要すると考えられる。

【0047】

< 擬似正極を用いたプレドープ量と容量維持率の評価 >

集電体に厚み $150\ \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を貼り付けた擬似正極1枚を作製し、この擬似正極1枚と実験例1で作製した負極1枚とを用いて電極合計枚数2枚とする以外は実験例1と同様な方法でセルを作製した。

30

【0048】

作製したセルの正極と負極のそれぞれのリードを、充放電試験装置（アスカ電子社製）の対応する端子に接続し、正極から負極へ $0.1\ \text{C}$ の充電レートで、5%から50%まで（実験例12 - 19）プレドープを行った。なお、実験例11はプレドープを行わなかった。

【0049】

次に、 $0.1\ \text{C}$ の充放電レートで表2に示すような負極使用領域（SOC）で充放電を行った。30サイクル後の容量維持率を表2に示す。

【0050】

【表2】

40

	実験例 11	実験例 12	実験例 13	実験例 14	実験例 15	実験例 16	実験例 17	実験例 18	実験例 19
PD 量	0%	5%	10%	20%	20%	20%	30%	40%	50%
負極使用領域	0-40%	5-45%	10-50%	20-60%	20-80%	20-90%	30-70%	40-80%	50-90%
容量維持率 (30cyc.後)	39.3	91.2	99.8	99.6	95.9	27.7	99.7	94	46.3

50

【 0 0 5 1 】

金属リチウムを擬似正極として実験を行った。本実験では、ブレドープ量を正極の不可逆容量分とみなし、その後の充放電量を正極の可逆容量とみなすことができる。

【 0 0 5 2 】

金属リチウムを対極に用いたブレドープ量の検討結果では、擬似正極不可逆容量が 5 ~ 40 %、より好ましくは 10 ~ 30 % の時に高い容量維持率を示した。これは、正極の不可逆容量分としてのリチウムイオンが予め負極に蓄えられ、サイクル劣化を補うリザーバとしての役割を果たしているからと考えられる。また、充放電に伴う負極活物質層の膨張収縮による応力を緩和する効果もある。したがって、このような範囲の不可逆容量を有する正極と組み合わせることで優れた容量維持率を示すと考えられる。ただし、負極使用領域として 90 % の領域を使用した場合には、容量維持率は低い値となった。

10

【 0 0 5 3 】

つまり、負極に対し約 5 ~ 40 %、好ましくは 10 ~ 30 % の容量のブレドープを行うことができるような不可逆容量を有し、さらに正極の可逆容量分を加えても負極の使用領域が 90 % 程度に到達しないような正極活物質を選択することで、高い容量維持率を達成することができる。

【 0 0 5 4 】

< 正極不可逆容量と負極可逆容量の評価 >

(実施例 1)

(1) 正極の作製

正極活物質として LiFePO_4 を 90 質量部、バインダーとして PVdF を 5 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 5 質量部を秤量し、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 100 質量部を用いて正極スラリーを調製した。Al 箔集電体 (塗工部分 $26 \times 40 \text{ mm}$ 、厚み $10 \mu\text{m}$ 、リード接続用の凸状タブ部あり) 上に、正極スラリーをドクターブレード法により塗布、乾燥後、プレスにより、厚み $100 \mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。正極活物質層の目付けは 20 mg/cm^2 とし、負極活物質の可逆容量の 50 % となるようにした。正極の不可逆容量は 8 % であり、負極の可逆容量 ($\Delta \text{SOC} 50 \%$) の 8 . 7 % であった。なお、 LiFePO_4 の不可逆容量は 12 mAh/g である。

20

(2) 負極の作製

負極活物質としてシリコン (アルドリッチ社製のシリコンパウダー) を粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下に粉砕したものを 70 質量部、バインダーとしてポリイミドを 15 質量部、導電助剤としてカーボンブラックを 5 質量部を秤量し、NMP 130 質量部を用いて負極スラリーを調製した。Cu 箔集電体 (塗工部分 $24 \times 38 \text{ mm}$ 、厚み $10 \mu\text{m}$ 、リード接続用の凸状タブ部あり) 上に、負極スラリーをドクターブレード法により塗布、乾燥後、プレスにより、厚み $26 \mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。負極活物質層の目付けは 2.1 mg/cm^2 とした。なお、このシリコンの可逆容量は 3000 mAh/g であり、使用容量は 1500 mAh/g である。

30

(3) セルの作製

負極と正極とを、それぞれの活物質層が対向するようにポリエチレンセパレータ (厚み $25 \mu\text{m}$) を介して積層させた。正極集電体のタブ部にアルミニウム製のリードを溶接し、負極集電体のタブ部にニッケル製のリードを溶接した。この正極、負極からなる積層体を、アルミニウムラミネートの外装材を用いて、各リードを外部に露出させつつ電解液注入口を残して密閉融着した。電解液注入口より、リチウム塩として LiPF_6 を 1 . 2 M 溶解した EC / DMC / FEC が 70 : 25 : 5 の混合溶媒を用いた電解液を注入し、その後アルミニウムラミネートの外装材を完全に封止した。

40

(4) ブレドープ工程

上述のように作製したセルの正極と負極のそれぞれのリードを、充放電試験装置 (アスカ電子社製) の対応する端子に接続し、正極から負極へ 0 . 1 C の充電レートで、SOC 4 . 3 % までブレドープを行った。

(5) 充放電試験

50

次に、0.1Cの充電レートでSOC54.3%まで初回充電を行った。すなわち、負極使用範囲(Δ SOC)を50%とした。その後0.1Cの放電レートでSOC4.3%まで初回放電を行った。以降、同様に充放電を繰り返し、30サイクル後の放電容量を測定した。30サイクル後の容量維持率は88.7%であり、良好なサイクル特性を示すことがわかった。

正極不可逆容量を利用して負極へのブレドープを行うことで、無駄のないブレドープを実行できるのと同時に負極の使用領域をコントロールし、活物質の有する容量を最大限に利用することができるため、サイクル特性とエネルギー密度の向上を同時に達成できる。

(6) 初回充放電効率の測定

集電体に厚み150 μ mの金属リチウム箔を貼り付けたリチウム極を1枚作製し、上述の(1)で作製した正極1枚と組み合わせて上述の(3)の製法に倣ってセルを作製した。このセルに対し、0.1Cの充電レートでSOC54.3%まで初回充電を行った。その後、0.1Cの放電レートでSOC4.3%まで初回放電を行った。このときの初回充電容量と初回放電容量とから初回充放電効率(初回放電容量/初回充電容量)を求めた。このセルの初回充放電効率は92%であった。このセルでは、リチウム極の容量が正極の容量に比べて大きいため、ここで測定したセル容量はすなわち正極の容量に等しい。よって、(1)で作製した正極の初回充放電効率が92%であるという結果が得られた。

【0055】

(実施例2)

正極活物質を実施例1のLiFePO₄に代えてLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂(90質量部)を使用し、ブレドープ量を6.8%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。正極の不可逆容量は12%であり、負極の使用容量の13.6%であった。0.1Cの充放電レートでSOC6.8%~56.8%の範囲で充放電を行った。正極の初回充放電効率は88%であった。30サイクル後の容量維持率は95.7%であり、良好なサイクル特性を示した。なお、Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂の不可逆容量は22mAh/gである。

【0056】

(実施例3)

正極活物質を実施例1のLiFePO₄に代えてLiNiO₂(90質量部)を使用し、ブレドープ量を12.5%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。正極の不可逆容量は20%であり、負極の使用容量の25.0%であった。0.1Cの充放電レートでSOC12.5~62.5%の範囲で充放電を行った。正極の初回充放電効率は80%であった。30サイクル後の容量維持率は91.9%であり、良好なサイクル特性を示した。なお、LiNiO₂の不可逆容量は40mAh/gである。

【0057】

(比較例1)

正極活物質を実施例1のLiFePO₄に代えてLiCoO₂(90質量部)を使用し、ブレドープ量を1.5%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。正極の不可逆容量は3%であり、負極の使用容量の3.1%であった。0.1Cの充放電レートでSOC1.5%~51.5%の範囲で充放電を行った。正極の初回充放電効率は97%であった。30サイクル後の容量維持率は73.3%であり、多少サイクル劣化が見られた。なお、LiCoO₂の不可逆容量は5mAh/gである。

【0058】

(比較例2)

正極活物質を実施例1のLiFePO₄に代えてLi(Ni_{0.7}Ti_{0.3})O₂(90質量部)を使用し、ブレドープ量を61.1%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。正極の不可逆容量は55%であり、負極の使用容量の122.2%であった。0.1Cの充放電レートでSOC61.1%~100%の範囲で充放電を行った。本例では、初回充電にて Δ SOC50%分を充電しようとしたが、実際には充電途中で負極容量が100%に到達してしまい、 Δ SOC38.9%分しか充電されなかったため、上

記範囲での充放電試験を行うこととした。正極の初回充放電効率は45%であった。30サイクル後の容量維持率は21.7%であり、著しいサイクル劣化が見られた。なお、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_2$ の不可逆容量は70mAh/gである。

【0059】

(比較例3)

正極活物質を実施例1の LiFePO_4 に代えて Li_2MnO_3 (90質量部)を使用し、ブレドープ量を92.9%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。正極の不可逆容量は65%であり、負極の使用容量の185.7%であった。0.1Cの充放電レートでSOC92.9%~100%の範囲で充放電を行った。本例も、比較例2と同様の理由で上記範囲での充放電試験を行うこととした。正極の初回充放電効率は35%であった。30サイクル後の容量維持率は13.9%であり、著しくサイクル劣化が見られた。なお、 Li_2MnO_3 の不可逆容量は200mAh/gである。

10

【0060】

【表3】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3
活物質	LiCoO_2	LiFePO_4	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	LiNiO_2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_2$	Li_2MnO_3
正極不可逆容量	3%	8%	12%	20%	55%	65%
PD量	1.5%	4.3%	6.8%	12.5%	61.1%	92.9%
正極初回充放電効率	97%	92%	88%	80%	45%	35%
正極不可逆容量 vs. 負極使用容量	3.1%	8.7%	13.6%	25.0%	122.2%	185.7%
負極使用領域(ΔSOC50%)	1.5-51.5%	4.3-54.3%	6.8-56.8%	12.5-62.5%	61.1-100%	92.9-100%
容量維持率(30cyc.後)	73.3	88.7	95.7	91.9	21.7	13.9

20

【0061】

(実施例4)

正極活物質を実施例1の LiFePO_4 に代えて LiCoO_2 (80質量部)と Li_2MnO_3 (10質量部)の混合物を使用し、ブレドープ量を5.5%とした以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。

【0062】

正極の不可逆容量は10%であり、負極の使用容量の6.6%であった。0.1Cの充放電レートでSOC5.5%~55.5%の範囲で充放電を行った。正極の初回充放電効率は90%であった。30サイクル後の容量維持率は81.1%であり、良好なサイクル特性を示した。

30

【0063】

【表4】

	実施例4
活物質	LiCoO_2 80質量部 Li_2MnO_3 10質量部
正極不可逆容量	10%
PD量	5.5%
正極初回充放電効率	90%
正極不可逆容量 vs. 負極使用容量	11.0%
負極使用領域(ΔSOC50%)	5.5-55.5%
容量維持率(30cyc.後)	81.1%

40

50

【 0 0 6 4 】

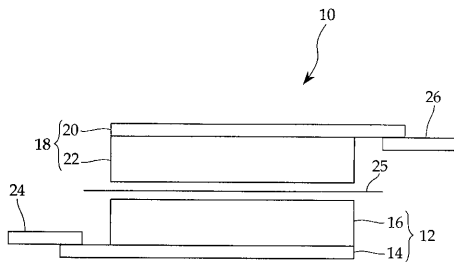
種々の正極活物質を用いた場合の容量維持率は、正極活物質の不可逆容量が 8 % ~ 2 0 % の時に特に優れた結果を示した。これは金属リチウムを擬似正極として用いた場合の結果を支持している。さらに、正極の不可逆容量をプレドープに利用する場合には、金属リチウムを用いる必要がないことから、金属リチウムの微粉等がセル内に残存せず、安全性にも優れる。

【 0 0 6 5 】

本発明では、正極活物質の不可逆容量が負極活物質の使用容量の 6 % から 4 0 % の範囲内にある場合に、良好なサイクル特性を示すことがわかった。正極活物質の不可逆容量を負極活物質の使用容量との関係で規定することで、負極活物質の使用領域を規定することができ、活物質が本来有している可逆容量をセル容量として最大限引き出すことができる。また、最適な正負極のバランスを簡便に理解でき、容易にセル設計が可能になるという効果も奏する。例えば、負極にプレドープを必要とする場合、負極の容量に対して正極活物質の不可逆容量を規定したほうが、負極の使用領域を明らかにするうえで都合が良い。

10

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA15 AA19 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02
CB03 CB08 CB11 EA10 EA23 EA24 GA16 HA16 HA19