

(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2008-91041

(P2008-91041A)

(43) 公開日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2006.01)	H O 1 M 4/58	5 H O 2 9
H O 1 M 10/40 (2006.01)	H O 1 M 10/40	5 H O 5 0
H O 1 M 4/02 (2006.01)	H O 1 M 4/02	D
	H O 1 M 4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-267254 (P2006-267254)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成18年9月29日 (2006. 9. 29)		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	北尾 英樹
			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

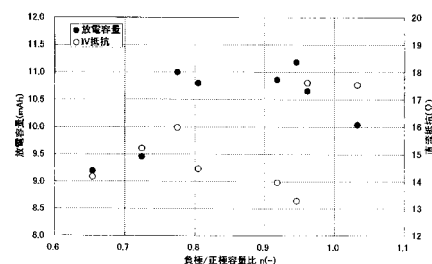
(57) 【要約】

【課題】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、高容量でかつ出力特性に優れた電池を得る。

【解決手段】正極活物質を含む正極と、負極と、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マンガン複合酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (式中、 x 、 y 及び z は $0.1 \leq x \leq 0.28$ 、 $0.1 \leq y/z \leq 1$ 、及び $x + y + z = 1$ の関係を満足する) を正極活物質として用い、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、 $0.78 \leq n \leq 0.95$ 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マンガン複合酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (式中、 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 0.28$ 、 $0 < y/z < 1$ 、及び $x + y + z = 1$ の関係を満足する) を用い、

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 (負極/正極) が、 $0.78 < n < 0.95$ であり、

正極の電位が $4.45\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 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 3】

前記初回の充電容量比 n (負極/正極) が、 $1/(1+x) < n < 0.95$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 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の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を含まない正極材料が望ましい。また、HEV 用途では、ブレーキ回生エネルギーの回収を効率良く行うため、電池の充電側出力が高いことがシステム設計上好ましい。電池の開回路電圧と電池の上限電圧との差が大きいことにより充電側出力を増加することが可能なため、HEV 用途のリチウムイオン二次電池では、電圧の低い電池が要望されている。

【0004】

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 (以下 SOC という) 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。

【0005】

しかしながら、従来の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 や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、SOC 50% 付近の電位のいために、電池の充放電電圧が高くなり、充電側出力が小さくなってしまいうという問題があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

上記の問題を解決するため、H E V用リチウムイオン二次電池用正極材料として、近年、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸塩、N i、M n系複合酸化物等、比較的安価に供給できる元素のみからなる活物質が幅広く研究されている。これらの中でも、3 b 遷移金属サイトにリチウムを含有する $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物は、4.45 V (vs. Li/Li^+) 以上で充放電することにより構造変化が生じ、上述のような従来実用化されている正極材料と比較し、SOC 50 %における充放電電圧を100 ~ 200 mV 程度も低くすることが可能である。これらの特性から、 $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物は安価で容量が高く、出力特性の高い正極材料として近年注目されている(特許文献1)。

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら、 $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物は、初回充電時4.45 V (vs. Li/Li^+) 以上で生じる反応の不可逆容量が大きいため、 $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物を用いた電池を作製するには、対向する負極量を過剰に用いなければならない。そのため、充放電に関与する正負極活物質量が減少するため電池容量が低下する。また、負極量の増大により負極極板の厚みが増加し、抵抗が増大することにより出力特性が低下するという問題がある。

【特許文献1】米国特許公開2003/0108793号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、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、高容量でかつ出力特性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】

【 0 0 0 9 】

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マンガン複合酸化物 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (式中、x、y及びzは0.1 ≤ x ≤ 0.28、0.1 ≤ y/z ≤ 1、及びx + y + z = 1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、0.78 ≤ n ≤ 0.95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している。

30

【 0 0 1 0 】

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、高容量でかつ出力特性に優れた非水電解質二次電池とすることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明における $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物において、遷移金属の3 b サイト中に含まれるLi量xは、正極の電位が4.45 V (vs. Li/Li^+) 以上となるまで充電した時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xは、0.1 ≤ x ≤ 0.28の範囲内であることが好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

また、Ni量を示すyと、Mn量を示すzとの比(y/z)については、Ni量が4.45 V (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ことが必要であるため、これらのバランスの観点から、0.1 ≤ y/z ≤ 1の範囲内であることが好ましい。これらの3 b サイト

50

における Li 、 Ni 、及び Mn 量を表す x 、 y 、及び z には、 $x + y + z = 1$ の関係がある。なお、本発明におけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の遷移金属サイトに含有される Li 量 x 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。

【0013】

本発明におけるリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、正極の電位が 4.45 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 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、 4.5 V 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 4.45 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上となるように行う必要はなく、例えば、電池電圧 4.2 V 程度で使用しても本発明の効果を得ることができる。

10

【0014】

本発明において用いるリチウムニッケルマンガン複合酸化物においては、 Li 、 Ni 、 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 、 Co 、 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 (Wh/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、活物質の重要エネルギー密度 (Wh/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。

20

【0015】

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。

30

【0016】

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、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 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、オキサレー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 (オキサレート) ボレートを含む。

40

【0017】

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

50

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。

【００１８】

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 $4.45\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上に保持し、電池内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。

10

【００１９】

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。

20

【００２０】

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、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。

30

【００２１】

初回の充電容量比 n を $0.78 \leq n \leq 0.95$ の範囲内とすることにより、放電容量が高く、かつ出力特性に優れた非水電解質二次電池とすることができる。

【００２２】

また、リチウムニッケル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ので、全リチウム量に対する可逆リチウムの割合は、 $1 / (1 + x)$ で表される。このため、初回の充電容量比 n は、さらには、 $1 / (1 + x) \leq n \leq 0.95$ の範囲内であることが好ましい。

【発明の効果】

【００２３】

本発明においては、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）を $0.78 \leq n \leq 0.95$ の範囲としているため、充放電に関与しない負極量を大幅に減少することができ、高容量で、かつ出力特性に優れた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】

【００２４】

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。

【００２５】

（実施例１）

〔正極活物質の作製〕

50

$\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物は、 Ni 塩と Mn 塩との混合溶液にアルカリ溶液を加えて Ni と Mn の水酸化物を共沈させることによって得た Ni と Mn の複合水酸化物を用いて、 Li_2CO_3 と $\text{Ni}-\text{Mn}$ 複合水酸化物を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}$ 元素のモル比が 1.22:0.17:0.61 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作製した。得られた $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物の組成は $\text{Li}[\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.61}]\text{O}_2$ であった。

【0026】

〔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 $30 \times 37 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出し、7 mm 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。

【0027】

〔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 0.78 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 $31 \text{ mm} \times 37.5 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、6.5 mm 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。

【0028】

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、4.6 V (vs. Li/Li^+) となるまで充電した。

【0029】

〔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。

【0030】

〔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。

【0031】

〔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。

【0032】

〔充放電試験〕

25 にて、0.8 mA 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 3.2 mA で 4.5 V まで定電流充電を行い、4.5 V で 0.32 mA まで定電圧充電を行い、その後 1.6 mA で 2.4 V まで放電した。このサイクルを 5 サイクル繰り返した後の放電容量を、電池の放電容量とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

〔 直流抵抗測定試験 〕

上記充放電試験から得られた放電容量の結果から、SOC 80 % 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より直流抵抗を算出した。

【 0 0 3 4 】

- (1) 1 m A 放電 (1 0 秒) 休止 (5 分) 1 m A 充電 (1 0 秒) 休止 (5 分)
 (2) 5 m A 放電 (1 0 秒) 休止 (5 分) 1 m A 充電 (5 0 秒) 休止 (5 分)
 (3) 1 0 m A 放電 (1 0 秒) 休止 (5 分) 1 m A 充電 (1 0 0 秒) 休止 (5 分)
)
 (4) 2 0 m A 放電 (1 0 秒) 休止 (5 分) 1 m A 充電 (2 0 0 秒) 休止 (5 分)
)

10

室温にて、(1) ~ (4) の充放電試験を順に行い、それぞれの放電時の 1 0 秒後の電圧を計測し、電流値による電圧の変化の傾きから直流抵抗を求めた。

【 0 0 3 5 】

(実施例 2)

実施例 1 において、 $n = 0.81$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

【 0 0 3 6 】

(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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

20

【 0 0 3 7 】

(実施例 4)

実施例 1 において、 $n = 0.95$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

【 0 0 3 8 】

(比較例 1)

実施例 1 において、 $n = 0.65$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

30

【 0 0 3 9 】

(比較例 2)

実施例 1 において、 $n = 0.72$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

【 0 0 4 0 】

(比較例 3)

実施例 1 において、 $n = 0.96$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

【 0 0 4 1 】

(比較例 4)

実施例 1 において、 $n = 1.03$ 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、放電容量、直流抵抗の結果を得た。

40

【 0 0 4 2 】

上記実施例 1 ~ 4、及び比較例 1 ~ 4 の結果を以下の表 1 に示すとともに、図 1 に負極 / 正極容量比 (初回充電容量比) n と、放電容量及び直流抵抗との関係を示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

	セル	初回充電容量比 n (負極/正極)	放電容量 (mAh)	直流抵抗 (Ω)
実施例1	A	0.78	11.00	15.97
実施例2	B	0.81	10.80	14.45
実施例3	C	0.92	10.86	13.96
実施例4	D	0.95	11.18	13.28
比較例1	E	0.65	9.19	14.16
比較例2	F	0.72	9.45	15.21
比較例3	G	0.96	10.66	17.61
比較例4	H	1.03	10.04	17.54

10

【0044】

表1及び図1から明らかなように、放電容量及び直流抵抗は、初回充電容量比 n により大きく変化する。 n が0.78未満になると放電容量が減少する(電池E及びF)。また、 n が0.78以上になると放電容量がほぼ一定の値を示す(電池A、B、C、D、G及びH)。また、直流抵抗は、 n が0.95以下であると、ほぼ一定の値を示す(電池A、B、C、D、E及びF)。 n が0.95を超えると、直流抵抗が急激に増加する(電池G、及びH)。従って、初回充電容量比 n が、0.78 n 0.95(電池A、B、C、及びD)の範囲において、高容量で、高い出力特性を得られることがわかる。

【0045】

20

従来のリチウムイオン二次電池に用いられている LiCoO_2 や $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 等の正極活物質では、正極から脱離したLiが全て負極側で反応するため、初回充電容量比 n を1.0よりも大きくしなければならなかった。 n が1.0未満であると、初回充電時に正極側から脱離したLiが負極側で全て反応に使用されることができず、負極中に挿入されないリチウムが析出し、安全性を大きく損なうからである。また、 n が1.0未満であると、リチウムの析出電位が負極の可逆的なLiの挿入脱離を行う電位よりも低いため、リチウムの析出が生じ始めたときには、電池内の正極電位が下がり、正極量から想定される正極容量よりも電池容量が小さくなる。

【0046】

しかしながら、本発明において用いている $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物においては、0.78 n で容量が一定値を示すようになり、従来の正極活物質と明らかに挙動が異なる。これは、 $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物から脱離したLiのうち、3bサイトから脱離したLiが不可逆化するためと考えられる。従って、 $\text{Li}[\text{LiNiMn}]\text{O}_2$ 複合酸化物の正極では、対極がLiである単極評価とは異なり、正極から脱離したLiの全てが可逆的に正極に戻らなくなるため、 $n < 1.0$ であってもリチウムの析出がなく、充放電することが可能となる。

30

【0047】

n 0.95において、直流抵抗が増加した現象についての詳細は不明であるが、初回充電容量比 n が大きくなることにより、負極塗布量が増加したことによる直流抵抗の増加及び充電深度の変化等の相乗効果によるものであると考えられる。

40

【0048】

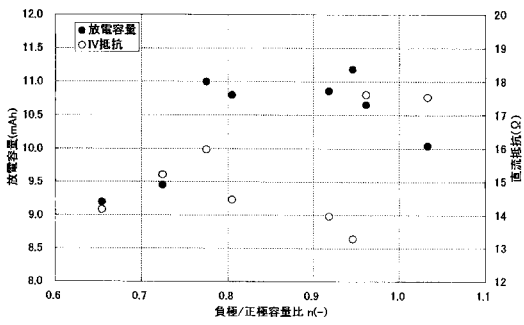
本発明に従い、初回の充電容量比 n (負極/正極)を、0.78 n 0.95の範囲内とすることにより、充放電に関与しない負極量を大幅に減少することができるため、高容量でかつ出力特性に優れた電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】初回充電容量比 n (負極/正極)と、放電容量及び直流抵抗との関係を示す図。

【図 1】



フロントページの続き

(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

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AK04 AK05 AK18 AL02 AL06 AL07 AL11
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ16 CJ28 EJ04 EJ12 EJ14
HJ18 HJ19
5H050 AA02 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 CA10 CA11 CA29 CB02
CB07 CB08 CB11 EA08 EA24 EA28 FA05 FA16 GA18 HA18
HA19