



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610152259.3

[43] 公开日 2007 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1941495A

[22] 申请日 2006.9.27

[21] 申请号 200610152259.3

[30] 优先权

[32] 2005.9.27 [33] JP [31] 2005-279950

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府守口市京阪本通2丁目5番
5号

[72] 发明人 北尾英树 喜田佳典 藤原丰树

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇

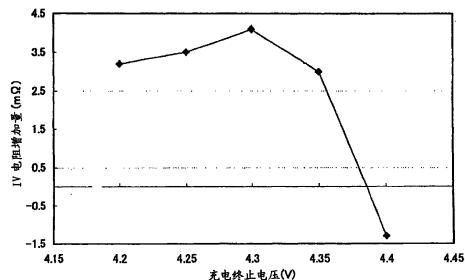
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池的充放电方法

[57] 摘要

非水电解质二次电池的充放电方法，该非水电解质二次电池具备包含锂过渡金属复合氧化物和锂锰复合氧化物的混合物作为正极活性物质的正极、包含可吸贮·放出锂的材料作为负极活性物质的负极、以及非水电解质，所述锂过渡金属复合氧化物以化学式： $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (a、x、y 及 z 满足 $0 \leq a \leq 1.3$ 、 $x + y + z \leq 1$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 及 $0 \leq z \leq 0.5$) 表示、并至少含有 Ni 和 Mn 作为过渡金属，其特征在于，将所述非水电解质二次电池的充电控制为充电终止电压高于 4.3V，由此可得到良好的循环特性。



1. 一种非水电解质二次电池的充放电方法，是对非水电解质二次电池进行充放电的方法，所述非水电解质二次电池具备包含锂过渡金属复合氧化物和锂锰复合氧化物的混合物作为正极活性物质的正极、包含可吸贮·放出锂的材料作为负极活性物质的负极、以及非水电解质，其中所述锂过渡金属复合氧化物至少含有Ni和Mn作为过渡金属，其特征在于，将所述非水电解质二次电池的充电控制为充电终止电压高于4.3V。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池的充放电方法，其特征在于，利用被组装在使用所述非水电解质二次电池的设备内、或使用以所述非水电解质二次电池作为单电池组合而成的电池组的设备内的控制电路，或者利用被组装在所述非水电解质二次电池内或所述电池组内的控制电路，控制所述非水电解质二次电池或构成所述电池组的各单电池的充电。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池的充放电方法，其特征在于，所述锂过渡金属复合氧化物还含有Co。

4. 根据权利要求1~3任意一项所述的非水电解质二次电池的充放电方法，其特征在于，所述锂过渡金属复合氧化物以化学式： $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示，其中， a 、 x 、 y 及 z 满足 $0 \leq a \leq 1.3$ 、 $x+y+z \leq 1$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 及 $0 \leq z \leq 0.5$ 。

5. 根据权利要求1~4任意一项所述的非水电解质二次电池的充放电方法，其特征在于，所述锂锰复合氧化物具有尖晶石结构。

非水电解质二次电池的充放电方法

技术领域

本发明涉及一种非水电解质二次电池的充放电方法。

背景技术

近年来，将能吸贮·放出金属锂、锂离子的合金或者炭材料等作为负极活性物质、将以化学式：LiMO₂（M为过渡金属）表示的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池作为具有高能量密度的电池受到瞩目。

作为所述锂过渡金属复合氧化物的一例，可以举出钴酸锂(LiCoO₂)为代表性物质，已作为非水电解质二次电池的正极活性物质被实际应用。

另外，作为过渡金属含锰或含Ni的物质已有研究。作为含Mn的物质，尖晶石结构的锰氧化物作为活性物质已有研究。

但是，将具有尖晶石结构的锰氧化物用作活性物质的非水电解质二次电池中，存在伴随充电的相变化导致锰氧化物的结构恶化、电池特性降低的问题。

专利文献1中公开了通过在这种尖晶石结构的锰氧化物中混合Li-Ni-Co复合氧化物，可抑制高温保存特性的恶化。但是，根据本发明人们的研究可知，该公报中公开的方法不能得到充分的循环特性。

专利文献1：日本专利第3024636号公报

发明内容

发明要解决的问题

本发明的目的在于提供一种充放电方法，根据该方法，在使

用至少含有Ni和Mn作为过渡金属的锂过渡金属复合氧化物与锂锰复合氧化物的混合物作为正极活性物质的非水电解质二次电池中，可得到良好的循环特性。

解决问题的方法

本发明的非水电解质二次电池的充放电方法是具备包含锂过渡金属复合氧化物和锂锰复合氧化物的混合物作为正极活性物质的正极、包含可吸贮·放出锂的材料作为负极活性物质的负极、以及非水电解质的非水电解质二次电池的充放电方法，其中所述锂过渡金属复合氧化物至少含有Ni和Mn作为过渡金属，其特征在于，将所述非水电解质二次电池的充电控制为充电终止电压高于4.3V。

按照本发明，将充电控制为充电终止电压高于4.3V，可得到良好的循环特性。本发明中，充电终止电压更优选4.34V以上。

本发明中，可通过控制电路，将非水电解质二次电池的充电控制为充电终止电压高于4.3V。该控制电路通常被组装在使用非水电解质二次电池的设备内或使用以非水电解质二次电池作为单电池组合而成的电池组的设备内，或者被组装在非水电解质二次电池内或电池组内。

本发明的锂过渡金属复合氧化物优选还含有钴。即，优选含有Ni、Mn和Co作为过渡金属的锂过渡金属复合氧化物。作为这种锂过渡金属复合氧化物，优选以化学式： $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示的物质，其中， a 、 x 、 y 及 z 满足 $0 \leq a \leq 1.3$ 、 $x+y+z \leq 1$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 及 $0 \leq z \leq 0.5$ 。本发明中，锂过渡金属复合氧化物还可以含有至少1种选自B、Mg、Al、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo和In所组成的组中的添加元素。这些添加元素优选其含量相对于过渡金属的总量为2摩尔%以下。

另外，本发明中，锂锰复合氧化物优选具有尖晶石结构。锂

锰复合氧化物还可以含有至少1种选自B、Mg、Al、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo和In所组成的组中的添加元素。这些添加元素优选其含量相对于锰为2摩尔%以下。

本发明中，锂过渡金属复合氧化物和锂锰复合氧化物的混合比例以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计，优选在9: 1 ~ 1: 9的范围内，进一步优选在8: 2 ~ 2: 8的范围内，进一步优选在8: 2 ~ 4: 6的范围内。如果脱离此范围，锂过渡金属复合氧化物的比例过多或锂锰复合氧化物的比例过多，则可能会导致高温保存特性降低。

作为本发明的非水电解质的溶质，可使用非水电解质二次电池中通常作为溶质所用的锂盐。作为这样的锂盐，可以列举出LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiAsF₆、LiClO₄、Li₂B₁₀Cl₁₀、Li₂B₁₂Cl₁₂等及它们的混合物。除了这些盐以外，还可以含有以草酸根络合物作为阴离子的锂盐，更优选可以含有二草酸硼酸锂。

本发明中所使用的非水电解质的溶剂，可使用以往作为非水电解质二次电池的电解质的溶剂所用的溶剂，可用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯。特别优选使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。

本发明的负极活性物质没有特别限定，但优选为炭材料。特别是从功率/再生密度的平衡的观点考虑，优选使用充放电时电位变化大的材料。

发明效果

按照本发明，将充电控制为充电终止电压高于4.3V，通过对本发明的非水电解质二次电池进行充放电，可得到良好的循环特

性。

附图说明

图1表示使用锂过渡金属复合氧化物中混合锂锰复合氧化物而成的正极活性物质的非水电解质二次电池中，充电终止电压与IV电阻增加量的关系。

图2表示锂锰复合氧化物的混合比例与4.2V充电和4.4V充电时的锂过渡金属复合氧化物的晶格常数的关系。

图3表示锂锰复合氧化物的混合比例与4.2V充电和4.4V充电时的锂过渡金属复合氧化物的c轴长度/a轴长度的比例的关系。

图4示意地表示非水电解质二次电池的保护电路和控制电路。

图5示意地表示以非水电解质二次电池作为单电池组合多个而成的电池组的保护电路以及控制电路。

符号说明

- 1 非水电解质二次电池
- 2 保护电路
- 3 控制电路
- 4 充电控制开关
- 5 放电控制开关
- 6 电池组

具体实施方式

以下，基于实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不受以下实施例的任何限定，在不改变其主旨的范围内都可以适当的改变实施。

图4示意地表示使用1个非水电解质二次电池时的控制电路和保护电路。在非水电解质二次电池1中设有保护电路2。保护电路2

通过监控非水电解质二次电池1的电压和温度，防止非水电解质二次电池1被过度充放电。控制电路3被设置在二次电池内或使用二次电池的设备内，监控二次电池1的电压，通过利用充电控制开关4和放电控制开关5使非水电解质二次电池的充电和放电开始或终止，从而控制充放电。

图5示意地表示以非水电解质二次电池作为单电池组合而成的电池组6中所设置的保护电路以及控制电路。电池组6中设有保护电路2。保护电路2监控构成电池组6的各单电池的电压和温度等，具有保护单电池不会过放电等的功能。控制电路3被组装在使用电池组6的设备内或电池组内，监控电池组6的电压，通过充电控制开关4和放电控制开关5控制电池组6的充放电。控制电路3对电池组6的充电的控制有：当构成电池组6的单电池中的1个的电压达到设定电压的时候，停止所有单电池的充电的控制方法；监控电池组6的整体的电压，在整体电压达到设定电压的时候，停止所有单电池的充电的控制方法。

本发明中，如上所述，通过组装在使用电池的设备内或电池内的控制电路，可将充电控制为充电终止电压高于4.3V。

〈实验1〉

实施例1

[正极的制作]

作为正极活性物质，将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为7: 3的比例混合，在该混合粉末中按照以重量比（混合粉末：人造石墨）计为9: 1的比例混合作为导电剂的人造石墨，制作正极混合剂。将该正极混合剂混合到含有5重量%聚偏二氟乙烯（PVdF）作为粘合剂的N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）溶液中，并以固体成分重量比（正极混合剂：粘合剂）计为95: 5

的比例进行混合，调制成浆料。用刮刀法将该浆料涂布到厚 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两面，在 150°C 下真空干燥2小时，形成正极。

[负极的制作]

将作为粘合剂的PVdF溶解在NMP中形成NMP溶液，向其中混合石墨粉末，按照石墨粉末与PVdF的重量比(石墨粉末: PVdF)为85: 15的比例，调制成浆料。将该浆料用刮刀法涂布到厚 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两面，制作成负极。

[电解液的制作]

在将碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以体积比1: 1混合而成的溶剂中，溶解LiPF₆，使之达到1摩尔/升，制作成电解液。

[电池的组装]

将作为隔板的离子透过性的聚丙烯微多孔膜卷数圈后，按照负极和正极夹设隔板而相面对的方式卷绕多次而成涡旋状，制作成电极体。在将该电极体插入电池罐后，注入所述电解液，密封，制作成1200mAh的电池。

[IV电阻测定试验]

通过以下的试验计算出IV电阻。

在下述的[循环试验]的充放电试验条件下，放电到2.4V后，充电到电池容量的50%，进行以下试验。

(1) 600mA充电(10秒) → 停止(10分钟) → 600mA放电(10秒) → 停止(10分钟)

(2) 1200mA充电(10秒) → 停止(10分钟) → 1200mA放电(10秒) → 停止(10分钟)

(3) 2400mA充电(10秒) → 停止(10分钟) → 2400mA放电(10秒) → 停止(10分钟)

在室温下按顺序进行上述(1) ~ (3)的充放电试验，测量各个充电时的最高到达电压，从电压变化对电流值的斜率求出IV

电阻。

[循环试验]

在确认电池的额定容量后，在保持在25℃的恒温槽内，将充电终止电压设定为4.35V，将放电终止电压设定为2.4V，重复进行100小时以20W充放电的模式。循环试验之后，测定50%充电状态的IV电阻，求出比循环试验之前增加的IV电阻增加量。

将上述测定结果示于表1和图1。

实施例2

除了将充电终止电压设为4.40V以外，与实施例1相同地进行各试验，结果示于表1和图1。

比较例1

除了将充电终止电压设为4.20V以外，与实施例1相同地进行各试验，结果示于表1和图1。

比较例2

除了将充电终止电压设为4.25V以外，与实施例1相同地进行各试验，结果示于表1和图1。

比较例3

除了将充电终止电压设为4.30V以外，与实施例1相同地进行各试验，结果示于表1和图1。

表1

	充电终止电压 (V)	IV电阻增加量 (mΩ)
实施例1	4.35	3.0
实施例2	4.40	- 1.3
比较例1	4.20	3.2
比较例2	4.25	3.5
比较例3	4.30	4.1

由表1和图1明显看出，通过将充电终止电压设为高于4.3V，IV电阻增加量比充电终止电压为4.2V的现有的情况变小，可得到

高循环特性。特别是通过图1明显看出，通过将充电终止电压设为4.34V以上，可得到更良好的结果。

〈实验2〉

改变锂过渡金属复合氧化物与锂锰复合氧化物的混合比例，制作正极，分别以充电终止电压4.2V和4.4V进行充电后，取出正极，通过粉末X射线衍射测定，算出锂过渡金属复合氧化物的晶格常数。

实施例3

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为8：2的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.4V。

实施例4

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为6：4的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.4V。

实施例5

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为4：6的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.4V。

实施例6

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为2：8的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.4V。

比较例4

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为8: 2的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.2V。

比较例5

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为6: 4的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.2V。

比较例6

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为4: 6的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.2V。

比较例7

除了将 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末和 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末按照以重量比（锂过渡金属复合氧化物：锂锰复合氧化物）计为2: 8的比例混合而作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.2V。

比较例8

除了仅使用 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.2V。

比较例9

除了仅使用 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末作为正极活性物质以外，与实验1相同地制作电池，以1A充电到4.4V。

如上述那样从充电后的各电池中取出正极，通过粉末X射线衍

射测定法，算出锂过渡金属复合氧化物的晶格常数。测定结果示于表2和表3。表2中表示以充电终止电压4.4V进行充电时的结果，表3中表示以充电终止电压4.2V进行充电时的结果。

另外，图2表示正极活性物质中的锂锰复合氧化物的混合比例与4.2V充电和4.4V充电时的锂过渡金属复合氧化物的a轴长度以及c轴长度之间的关系。另外，图3表示正极活性物质中的锂锰复合氧化物的混合比例与4.2V充电和4.4V充电时的锂过渡金属复合氧化物的c轴长度/a轴长度的比例之间的关系。

表2

	正极中 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 比例	a轴长度 (\AA)	c轴长度 (\AA)	c轴长度 /a轴长度
实施例3	20	2.8180	14.3200	5.081
实施例4	40	2.8180	14.3238	5.082
实施例5	60	2.8187	14.3241	5.081
实施例6	80	2.8178	14.3305	5.085
比较例9	0	2.8142	14.3582	5.102

表3

	正极中 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 比例	a轴长度 (\AA)	c轴长度 (\AA)	c轴长度 /a轴长度
比较例4	20	2.8140	14.4833	5.143
比较例5	40	2.8141	14.4821	5.144
比较例6	60	2.8141	14.4758	5.146
比较例7	80	2.8136	14.4730	5.146
比较例8	0	2.8143	14.4763	5.143

由表2~表3以及图2明显看出，在4.2V充电状态电池的正极中的锂过渡金属复合氧化物的晶格常数与锂锰复合氧化物的混合比例无关，显示出大致相同的值。另一方面，在4.4V充电状态，混合锂锰复合氧化物的情况下，在4.2V状态和4.4V状态，a轴长度以及c轴长度同时变化。另外，在不混合锂锰复合氧化物的情况下，只有c轴长度有少许变化，a轴长度几乎不变化，这个规律由图3也

能明显看到。

由以上可以确认，在4.2V充电和4.4V充电中，混合了锂锰复合氧化物的情况下，锂过渡金属复合氧化物的晶格常数显示出较大的变化。认为这意味着通过在锂过渡金属复合氧化物中混合锂锰复合氧化物，晶格常数改变，减少结晶应变。只有在混合了锂锰复合氧化物的情形中，即使设定为高的充电终止电压也可获得高的循环特性，其主要原因可以认为是这样的结晶应变的减少。

如上所述，按照本发明，在使用锂过渡金属复合氧化物中混合锂锰复合氧化物而成的正极活性物质的非水电解质锂二次电池中，通过将充电终止电压设定为高于4.3V，可得到良好的循环特性。

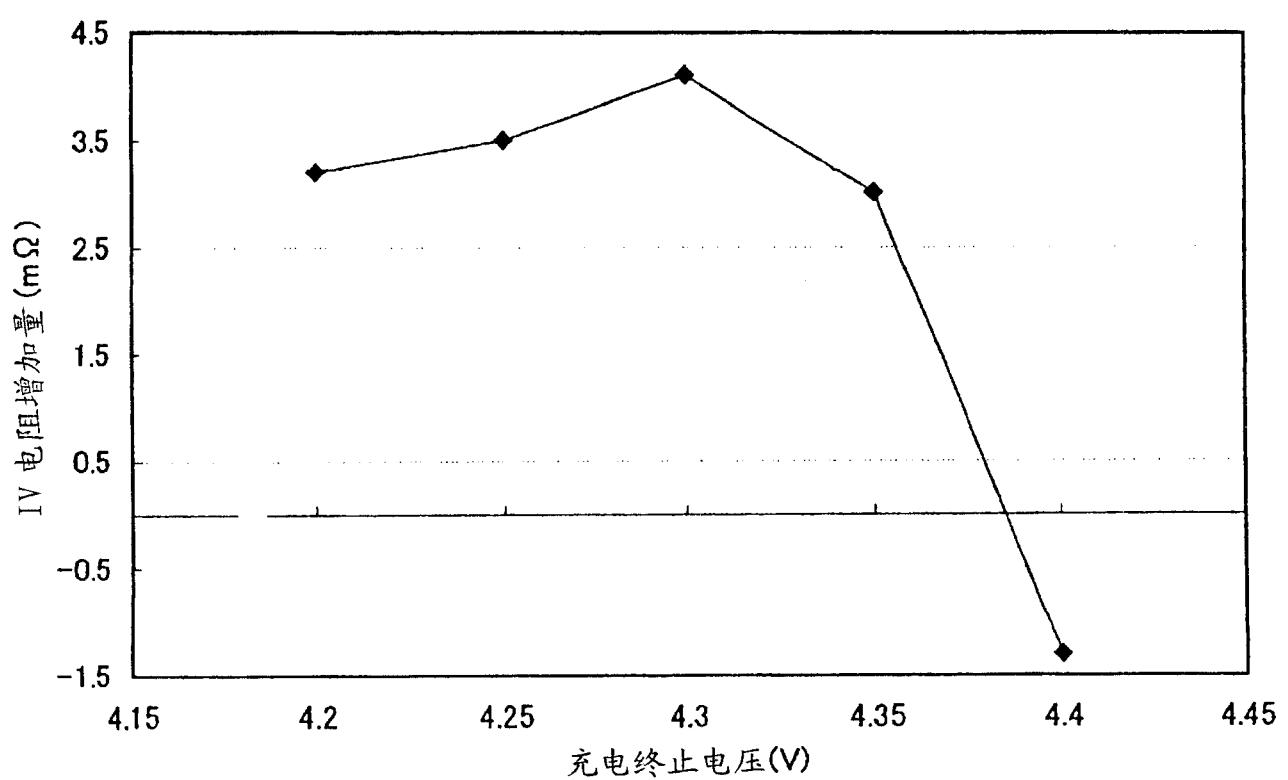


图 1

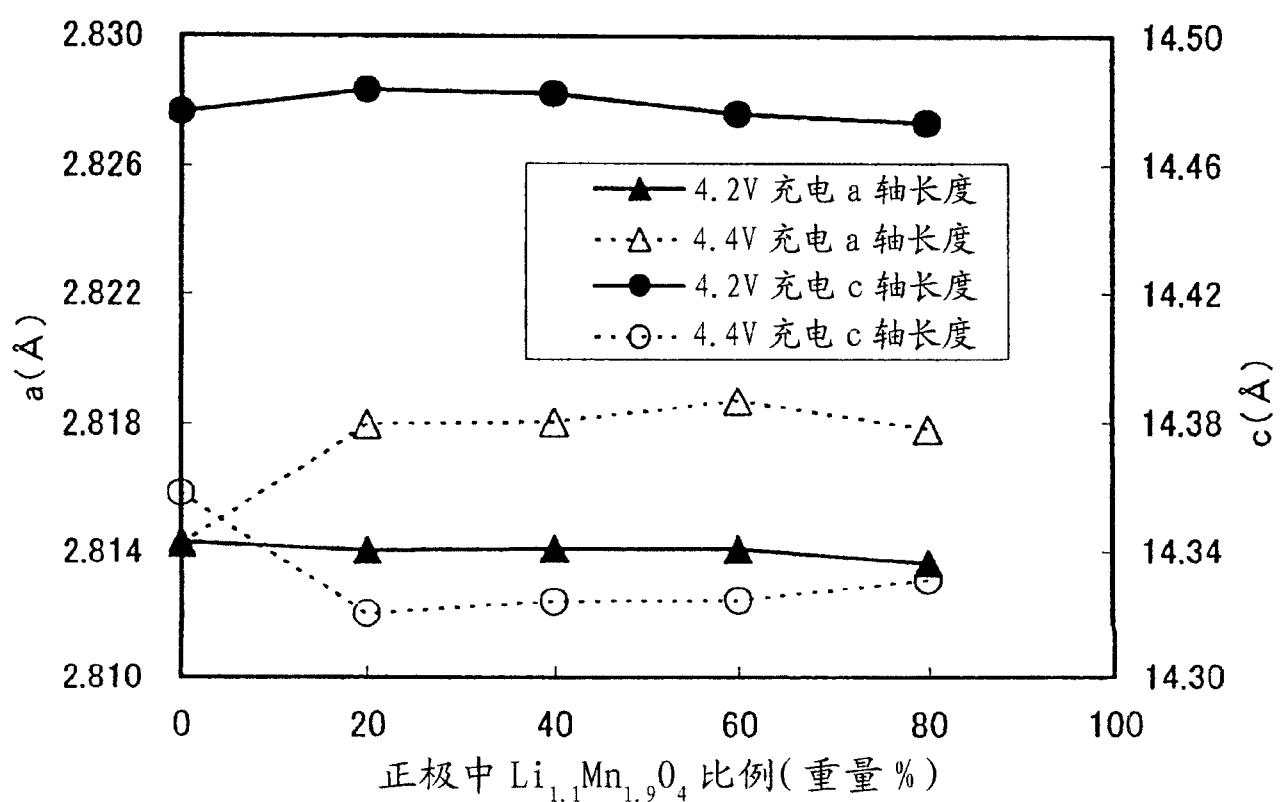


图 2

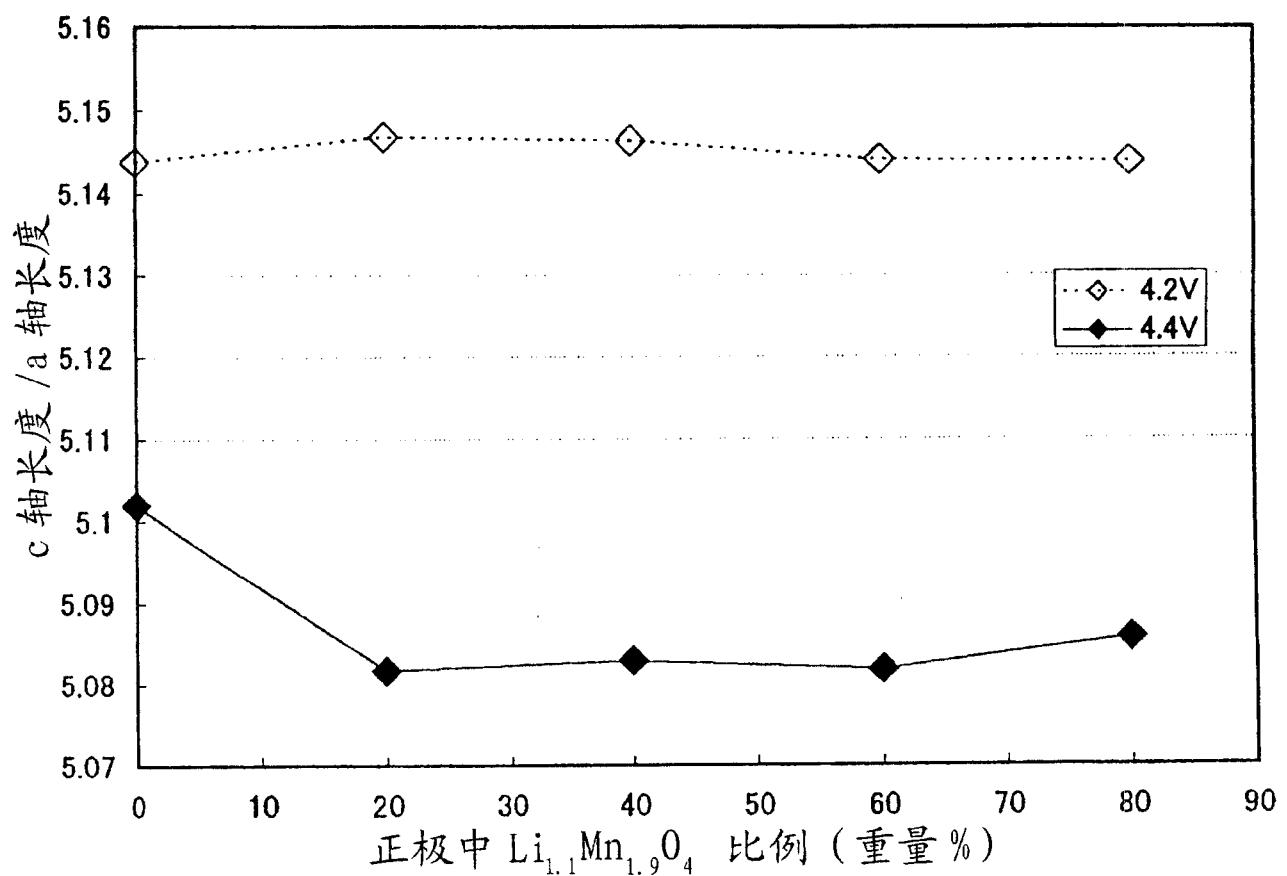


图 3

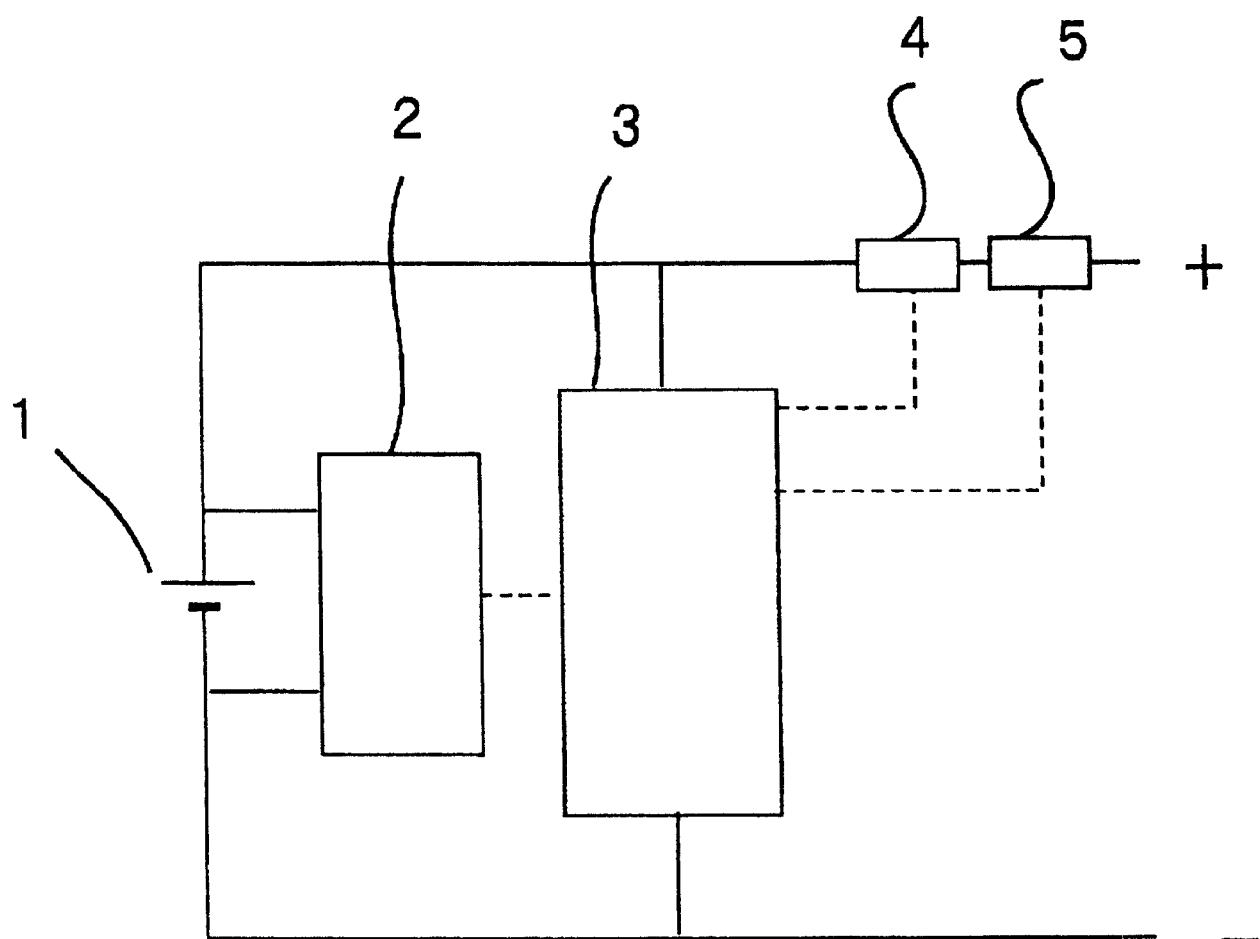


图 4

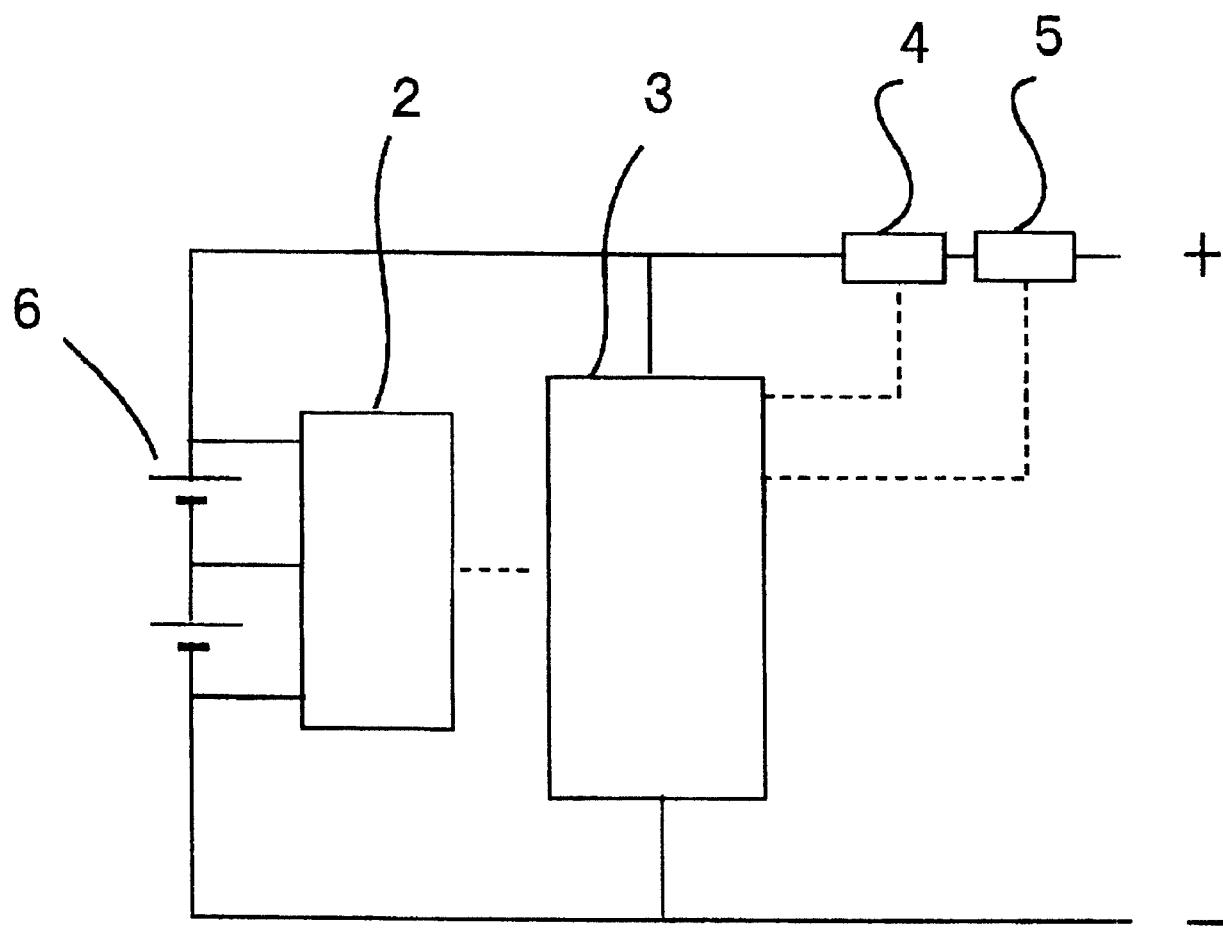


图 5