

(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2016-81691

(P2016-81691A)

(43) 公開日 平成28年5月16日(2016.5.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/485 (2010.01)	HO 1M 4/485	5G503
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 E	5H029
HO 1M 4/48 (2010.01)	HO 1M 4/48	5H030
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/052	5H050
HO 1M 10/42 (2006.01)	HO 1M 10/42 P	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-211308 (P2014-211308)
 (22) 出願日 平成26年10月16日 (2014.10.16)

(71) 出願人 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (74) 代理人 100091720
 弁理士 岩崎 重美
 (72) 発明者 山木 孝博
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 株式会社日立製作所
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池、負極、およびこれらを用いた電池システム

(57) 【要約】

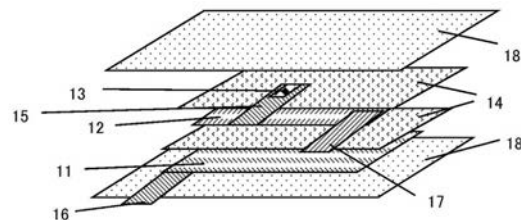
【課題】

本発明の目的は、LTOに代表される、SOCに対し実質的に一定である電位を発現する活物質を有する負極を用いた電池であっても、SOCの放電側端部や充電側の端部においてSOCに対する電位変化を有することでSOCを検知することができるリチウムイオン二次電池を得ることにある。

【解決手段】

正極と負極と電池の電位を測定する手段を有するリチウムイオン二次電池において、負極は、第一の活物質と第二の活物質を有し、第一の活物質は、スピネル型チタン酸リチウムであり、第二の活物質は、前記第一の活物質の電位の高電位側と低電位側の双方で電位を発現する活物質であり、第一の活物質と前記第二の活物質との重量比は98:2から60:40の範囲であるリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図6



【図6】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極と電池の電位を測定する手段を有するリチウムイオン二次電池において、
 前記負極は、第一の活物質と第二の活物質を有し、
 前記第一の活物質は、スピネル型チタン酸リチウムであり、
 前記第二の活物質は、前記第一の活物質の電位の高電位側と低電位側の双方で電位を発現する活物質であり、
 前記第一の活物質と前記第二の活物質との重量比は 98 : 2 から 60 : 40 の範囲であるリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 において、
 前記第二の活物質は、電池の動作範囲において第一の活物質の発現電位より、低電位側、もしくは高電位側、もしくはその双方で、第二の活物質が充放電するリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

請求項 2 において、
 前記第二の活物質は、バナジウム酸リチウム、酸化鉄、ニオブ酸化物のいずれかであるリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかにおいて、
 前記第一の活物質の容量は、前記正極の容量よりも小さいリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかにおいて、
 第一の活物質の容量は、電池容量より小さいリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記リチウムイオン二次電池の動作範囲において、第一の活物質の容量が実質的に全て用いられる請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

正極活物質が主としてニッケル置換スピネル型リチウムマンガン酸リチウム、もしくはリチウムリン酸鉄である請求項 1 ないし請求項 6 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池と、
 前記リチウムイオン二次電池の電圧を測定する手段と、
 前記電圧を測定する手段から得られる結果に基づいて SOC を算出する手段と、
 前記 SOC を算出する手段と、前記リチウムイオン二次電池の電圧を測定する手段から得られる電圧曲線の傾きを検知して充電または放電の終点を求めるリチウムイオン二次電池システム。

【請求項 9】

請求項 8 において、
 前記電圧曲線の傾きは、前記電圧の変化と前記 SOC の変化の微分値を基に判断するリチウムイオン二次電池システム。

【請求項 10】

請求項 9 において、
 前記微分値は 20 mV / SOC 以上であるリチウムイオン二次電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池およびそれに用いる負極に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いことから、携帯情報端末などの小型電源用途のみならず、電気自動車用途、定置型蓄電システムや産業用電源などの大型電源としての用途も拡大しつつある。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、規定された充電状態 (SOC: State of Charge) の範囲で使用される。規定のSOCからの逸脱、特に充電側 (SOC 100%) は、寿命や安全性能を損なうおそれがある。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、一般にSOCにより入出力性能や寿命、安全性能が変化する。SOCの中央付近よりは、放電側端部や、特に充電側の端部ほど、上記の特性の変化は顕著となる。

10

【0005】

従ってリチウムイオン二次電池は通常、制御回路によりSOCを演算・検出する必要がある。特に定置型用途では、頻繁に入出力されること、長期使用されること、貯蔵エネルギーが大きいことから、SOCの検出はより重要である。

【0006】

SOCの演算には、その演算方式や精度に関わらず、電池電圧の値が必要である。これは、SOCにより電池の電圧が変化することを利用している。

【0007】

電池電圧は正極と負極の電位差であり、正極と負極各々に存在する活物質のSOCにおける発現電位により決まる。一般に、正極、負極とも、SOCにより入出力性能や寿命、安全性能が変化する。特に負極は、還元性のリチウムが吸蔵されるため、SOCに対する寿命、安全性の影響がより著しい。SOCの中央付近よりは、放電側端部や、特に充電側の端部ほど著しくなる。

20

【0008】

特許文献1には、電池内に参照極を挿入した電池の開示がある。これにより、正極負極各々の充電状態を各々の電位から演算でき、現在の電池性能や状態、寿命についてより高精度の情報を得ようとするものである。

【0009】

リチウムイオン電池の活物質には、SOC変化に対し発現電位の変化が小さい材料がある。そのような正極活物質として、例えば高電位を発現するニッケル置換スピネル型マンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) (通称5VMn) や、熱安定性が高く、安全性が期待できるポリアニオン化合物の一種であるリチウムリン酸鉄 (LiFePO_4) (通称オリビン鉄) がある。このような活物質は、電位測定による精度の高いSOCの演算・検出が困難である。さらにこのような活物質を用いた電池は、必然的にSOC変化に対する電圧の変化が小さく、SOCの演算・検出が困難となる。

30

【0010】

これらの正極活物質と比べても、さらに電位変化の小さい負極活物質としてスピネル型チタン酸リチウム (LTO) がある。LTOは寿命性能と安全性、入出力性能が期待できるが、全SOC範囲で発現電位が実質的に一定である。このため、電位測定による充電状態の演算・検出が極めて困難であり、特に電池性能への影響の大きいSOCの放電側端部や、充電側の端部のSOCの検出が困難である課題がある。

40

【0011】

LTOを用いた電池では、必然的にSOC変化に対する電圧の変化が小さく、SOCの演算・検出が極めて困難となる。特に電池性能への影響の大きいSOCの放電側端部や、充電側の端部のSOCの検出が困難となる課題がある。

【0012】

一方で、LTOの特徴である寿命や入出力性能を生かすためには、すくなくとも使用頻度の高いSOCの中央部は、LTOの充放電によることが望ましい。また、発現電位が一定であることは、電圧が一定に保たれる、一定の電力を入出力制御が容易である、などの

50

使用上の長所もある。

【0013】

従って、LTOに代表される、SOCに対し実質的に一定である電位を発現する活物質を用いた負極においては、そのSOCの放電側端部や、特に充電側の端部においてSOCに対する電位変化を有することが望ましい。

【0014】

LTOの電位を変化させることでSOC検知をする手法として、例えば、活物質の元素置換などによりSOCと電位関係を変えることが考えられるが、この場合、望ましい他の特性(容量、出力等)を損なう可能性がある。

【0015】

特許文献2にはLTO負極にある種の遷移金属酸化物を添加することで、1V以下の電位での充電作用を設けた記述の開示がある

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】開2013-22671

【特許文献2】開2013-201008

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、LTOに代表される、SOCに対し実質的に一定である電位を発現する活物質を有する負極を用いた電池であっても、SOCの放電側端部や充電側の端部においてSOCに対する電位変化を有することでSOCを検知することができるリチウムイオン二次電池を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

正極と負極と電池の電位を測定する手段を有するリチウムイオン二次電池において、負極は、第一の活物質と第二の活物質を有し、第一の活物質は、スピネル型チタン酸リチウムであり、第二の活物質は、前記第一の活物質の電位の高電位側と低電位側の双方で電位を発現する活物質であり、第一の活物質と前記第二の活物質との重量比は98:2から60:40の範囲であるリチウムイオン二次電池。

【0019】

上記リチウムイオン二次電池の電位を測定する手段と、電位を測定する手段から得られる結果に基づいてSOCを算出する手段と、SOCを算出する手段と、前記リチウムイオン二次電池の電位を測定する手段から得られる電位曲線の傾きを検知して充電または放電の終点を求めるリチウムイオン二次電池システム。

【発明の効果】

【0020】

LTOに代表される、SOCに対し実質的に一定である電位を発現する活物質を有する負極を用いた電池であっても、SOCの放電側端部や充電側の端部においてSOCに対する電位変化を有することでSOCを検知することができるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本実施形態におけるリチウムイオン二次電池の容量とSOC、正極の容量、負極の容量と充電状態に対する電位変化の関係

【図2】負極活物質としてLTOのみを用いた場合の負極電位曲線のイメージであり、特に負極容量が正極容量よりも大きい場合の図

【図3】負極活物質としてLTOと第二の活物質を有する場合の負極電位曲線のイメージ

【図4】負極活物質としてLTOとさらに第二の活物質を有する場合の別例

10

20

30

40

50

【図5】負極活物質としてLTOとさらに第二の活物質を有する場合の別例

【図6】本実施形態におけるリチウムイオン二次電池の一例を示す模式図

【図7】比較例1のリチウムイオン二次電池の低レート放電曲線

【図8】実施例1のリチウムイオン二次電池の低レート放電曲線

【図9】実施例2のリチウムイオン二次電池の低レート放電曲線

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明のリチウムイオン二次電池の一形態は、充電状態に対し実質的に一定である電位を発現する第一の活物質と、第一の活物質の電位の高電位側と低電位側の双方で電位を発現する単独もしくは複数種の第二の活物質とを有し、第一の活物質と第二の活物質との重量比が98：2ないし60：40である負極を有する。

10

【0023】

LTOを第一の活物質の例として、本発明の作用を以下に詳述する。

【0024】

図1は電池の容量とSOC、正極の容量、負極の容量とその電位変化の関係を模式的に示したものである。

【0025】

図1は、負極活物質としてLTOのみを用いた場合の負極電位曲線のイメージであり、特に正極容量が負極容量よりも大きい場合の図である。負極の電位変化により電池電圧の上下限を設定しており、負極容量は電池容量に等しく、正極容量より小さい。負極容量と負極の電位変化は、LTOのみによる。このため、全SOCに渡り負極の電位は一定であり、SOC末端で負極電位が急激に変化する。よって、SOC端部におけるSOCの検出は困難である。

20

【0026】

図2は、負極活物質としてLTOのみを用いた場合の負極電位曲線のイメージであり、特に負極容量が正極容量よりも大きい場合の図である。電池全体としての容量は、容量が低い正極容量と等しく、これらより負極容量は大きい。負極容量と負極の電位変化は、LTOのみによる。このため、このため、全SOCに渡り負極の電位は一定であり、電池のSOC末端でも負極電位は変化せず、負極のSOCの検出は一層困難である。また、この場合、電圧変化は正極の電位変化のみによる。このためSOC変化に対し発現電位の変化が小さい5VMnやオリビン鉄が正極である場合、電池のSOC検出も困難である。

30

【0027】

図3は、負極活物質としてLTOとさらに第二の活物質を有する場合の負極電位曲線のイメージである。第二の負極活物質を有することで、電位曲線が平坦なLTOに電位の変化をもたらすことができる。また、LTOの容量を、電池容量に対して小さくすることで、電池の動作範囲において、負極の電位変化をとらえることができ、且つLTOの容量をすべて用いることができる。負極のSOC中央部はLTOの充放電が進行する。負極電位は、SOC端部において、第二の活物質の発現電位によりSOCに従い変化するため、SOC検出は容易となる。

40

【0028】

図3のように第一の活物質(LTO)の容量は実質的に全て用いられることが好ましい。LTOの容量がすべて使われることで、LTOの高電位側、低電位側の第二の活物質による変曲点を検出することができ、充電終点、放電終点を検出することができる。電位曲線から二つの変曲点を含むようにSOCの使用範囲を設定することで、LTOの容量を実質的にすべて用いることができる。

【0029】

図4は、負極活物質としてLTOとさらに第二の活物質を有する場合の別例である。第一の負極活物質容量は充電端部において電池容量の範囲内であるため、充電の末期で負極電位の変化をとらえることができ、充電の終点を検出することができる。負極電位は、S

50

OCの充電側端部において、第二の活物質の発現電位によりSOCに従い変化するため、充電側のSOC検出は容易になる。

【0030】

図5は、負極活物質としてLTOとさらに第二の活物質を有する場合の別例である。第一の負極活物質容量は充電端部において電池容量の範囲内であるため、放電の末期で負極電位の変化をとらえることができ、放電の終点を検出することができる。負極電位は、SOCの充電側端部において、第二の活物質の発現電位によりSOCに従い変化するため、放電側のSOC検出は容易になる。

【0031】

第二の活物質は、第一の活物質の発現電位に対し高電位側と低電位側の双方で電位を発現する。電池の動作範囲における、負極の動作電位範囲において、第二の活物質は充放電する。

10

【0032】

従って第二の活物質として、第一の活物質の発現電位に対し、発現電位が離れていることは望ましくない。例えば、第一の活物質LTOの充放電電位 1.55V に対し、第二の活物質として、その主たる発現電位が 1V 以下である、黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素は、本願の作用は期待し難い。

【0033】

第一の活物質のLTOに対する第二の活物質としては、電池の動作範囲において第一の活物質の発現電位より、低電位側、もしくは高電位側、もしくはその双方で、充放電する活物質を用いることができる。第一の活物質の発現電位の低電位側、高電位側の双方で充放電開始による電位の変化を有する活物質を用いることで、図1のように充電終点、放電終点の双方を検出することができる。

20

【0034】

第二の活物質としては、ある種の酸化物や、リチウム複合酸化物の粉末や微粒子を用いることができる。例えばバナジウム酸リチウム、酸化鉄、ニオブ酸化物を用いることができる。この他に、例えば、バナジウム酸化物、鉄リチウム酸化物、マンガン酸化物、酸化スズ、なども用いることもできる。

【0035】

第一の活物質に対する第二の活物質の重量比率は、用いる活物質の発現電位その他、重量あたりの容量や不可逆容量、正極の種類、さらには、第一の活物質の充放電をどの程度のSOC範囲とするか、といった電池設計にもよるが、第一の活物質としてLTOを用い、LTOの容量の少なくとも上限、下限のいずれかを使い切るような電池設計の場合(図3~図5)、第一の活物質と第二の活物質との重量比は $98:2$ から $60:40$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $95:5$ から $60:40$ の範囲である。

30

【0036】

電池の充放電が行われるSOCの範囲は活物質が持つ本来の容量の範囲内において任意に設定することができる。本発明においては、使用SOC範囲の中に負極活物質の変曲点電位を設けることで、電位の変曲点を検出することにより充放電の終点を検知することができる。使用SOC範囲の設定は、電池に要求される容量や、安全性によって変更することができる。また、負極活物質の変曲点は第一の活物質と、第二の活物質との比率により調節することができる。

40

【0037】

電池の容量は使用SOC範囲によって決まる。このため、第一の活物質の容量は電池容量より小さいことが好ましい、負極の変曲点は第一の活物質の高電位側、または低電位側に現れるため、電池容量よりも第一の活物質の容量が小さいことで、第一の活物質の高電位側、または低電位側に設けた電位の変曲点を検出することができる。

【0038】

第二の活物質の量が少ないと、SOCを検出すべく充電の末期、放電の末期において十分な電位の変化が得られない。電位の変曲点後、大きく変化する前に、充放電の終了を迎

50

えることになり、変曲したとしても検出が難しくなる可能性がある。

【0039】

また、第二の活物質の量が多いと、第一の活物質を用いるSOC範囲が狭まる、あるいは両活物質の充放電反応が同時に進行する可能性がある。

【0040】

電池の電圧、正極や負極の電池、とSOCとの関連は例えば、充電もしくは放電でSOCを変化させ、充放電を一定時間休止した後電位や電圧を測定するOCV(Open Circuit Voltage)を測定することによって測定することができる。この際、過電圧や電極抵抗による電位変化が十分に小さい電流値、例えば1/20CAから1/50CAの充放電電流値で測定した充放電曲線(低レート充放電曲線)でも、本発明の目的には十分である。

10

【0041】

電池内の正極や負極の(低レート充放電曲線)を知るには、参照極を導入した電池であれば、そのまま計測できる。通常の電池であれば、不活性雰囲気内で電池を解体して正極と負極を取り出し、対極と場合により参照曲を金属リチウムとした半電池を作成し、低レートの充放電を行うことで知ることができる。

【0042】

電池内の負極活物質の種類や量については、電池を不活性雰囲気内で解体して負極を取り出し、適切な前処理を施し機器分析を行うことで知ることができる。

【0043】

例えば、走査型電子顕微鏡により粒子を観察し、エネルギー分散型X線分光分析(EDX)などによりその粒子の組成を知ることができる。あるいはX線光電子分光(XPS)オージェ電子分光法(AES)、蛍光X線(XRF)分析により詳細な活物質の組成を知ることができる。負極活物質の化学組成を高周波誘導結合プラズマ分光法(ICP)で知ることができる。

20

【0044】

次に本実施形態のリチウムイオン二次電池の構成例を記載する。

<負極>

本願の負極は以下の手順で作成することができる。第一の負極活物質、第二の負極活物質、導電剤、などの粒子を混合し、これにバインダーを溶解した溶液を加えて混合攪拌し、負極合剤スラリーを作成する。スラリーを銅箔などの負極集電体に塗布し乾燥後、プレスなどの成型や所望の大きさにする裁断を行い、負極を作成する。

30

【0045】

バインダーに特に限定はない。ポリビニリデンフロライドなどのフッ素系樹脂、セルロース系高分子、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、など公知のバインダーを用いることができる。

<正極>

本実施形態のリチウムイオン二次電池に用いる正極活物質は特に限定されない。

【0046】

一般式 $LiMO_2$ で表記される層状型酸化物、一般式 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (MはCo、Ni、Cuなど)で表記されるスピネル型酸化物、 $LiMO_2$ と Li_2MO_3 とが固溶した層状固溶体酸化物、オリビン酸化物($LiMPO_4$)に代表される一般式 $LixMyAz$ (Aは、 PO_4 、 SiO_4 、 BO_3 の少なくとも1種)のポリアニオン化合物、などを用いることができる。特にニッケル置換スピネル型リチウムマンガン酸リチウム、もしくはリチウムリン酸鉄が好ましい。ニッケル置換スピネル型リチウムマンガン酸リチウムは高電位を発現することから、電池のエネルギー密度を高める効果がきたいできる。また、リチウムリン酸鉄は熱安定性が高く、安全性が期待できる。上記の化合物粒子の表面に導電性を付与するため炭素質の物質を付着、あるいは被覆したものをを用いてもよい。

40

【0047】

所望の合剤組成となるよう正極活物質、バインダーを溶解した溶液、および正極の導電

50

性を高める導電剤を秤量して混合し、正極合剤スラリーを作製する。このスラリーをアルミニウム箔などの正極集電体に塗布し乾燥後、プレスなどの成型や所望の大きさにする裁断を行い、正極を作製する。

【0048】

正極の容量は、負極の第一の活物質の容量よりも大きいことが好ましい。正極の容量が負極の第一の活物質よりも容量小さい場合、電池全体としての容量が、正極容量に制限される。負極の変曲点は、少なくとも第一の活物質の高電位側または低電位側であるため、電池容量が正極に制限される場合、その範囲内で変曲点を設けることは難しい。

< 電解液 >

リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液を用いることができる。

【0049】

リチウム塩として、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などを単独もしくは2種類以上を用いることができる。

【0050】

非水溶媒として、各種環状カーボネートや鎖状カーボネートなど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、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびジエチルカーボネートなど、あるいはそのフッ素などを置換した誘導体、を用いることができる。さらに、本発明の目的を妨げない範囲で、非水電解液に各種の添加剤を加えることもでき、例えば電池寿命向上を目的としたビニレンカーボネートや、難燃性を付与するためにリン酸エステルなどを添加することもできる。

【0051】

あるいはイミゾダゾリウム/フルオロスルホニルイミドなどの、常温で液体の塩である、イオン性液体を用いることもできる。

< セパレータ >

セパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミドなどの樹脂製多孔質絶縁物フィルムや、それらにアルミナなどの無機化合物層を設けたものを用いることができる。

< 二次電池の作製 >

以上の正極、負極、非水電解液を用い、ボタン型、円筒型、角型、ラミネート型などの形状を有する、本実施形態のリチウムイオン二次電池を作製する。

【0052】

円筒型二次電池は、以下のとおり作製する。帯状に裁断し電流を取り出すための端子を未塗工部に設けた正極と負極とを用いる。正極と負極との間にセパレータを挟み、これを円筒状に捲回して電極群を作製し、SUSやアルミニウム製の容器に収納する。この電極群を収納した容器に、乾燥空気中または不活性ガス雰囲気中で非水電解液を注入し、容器を封止して円筒型リチウムイオン二次電池を作製する。

【0053】

また、角形の電池とするためには例えば以下のように作製する。上記の捲回において捲回軸を二軸とし、楕円形の電極群を作製する。円筒型と同様に、角型容器にこれを収納し電解液を注入後、密封する。

【0054】

また捲回の代わりに、セパレータ、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層した電極群を用いることもできる。

【0055】

また、ラミネート型の電池とするためには例えば以下のように作製する。上記の積層型の電極群を、ポリエチレンやポリプロピレンなどの絶縁性シートで内張りした袋状のアルミラミネートシートに収納する。開口部から電極の端子が突き出た状態として電解液を注入後、開口部を封止する。

【0056】

本実施形態のリチウムイオン二次電池の用途は特に限定されない。例えば、電気自動車

10

20

30

40

50

やハイブリッド型電気自動車などの動力用電源や、運動エネルギーの少なくとも一部を回収するシステムを有するエレベータなどの産業用機器、各種業務用や家庭用の蓄電システム用の電源、さらには太陽光や風力などの自然エネルギー発電システム用電源など、各種大型電源として用いることができる。

【0057】

また、各種携帯型機器や情報機器、家庭用電気機器、電動工具などの各種小型電源としても用いることができる。

<リチウムイオン二次電池システム>

上記リチウムイオン二次電池を用いて、リチウムイオン二次電池システムを構成することができる。本リチウムイオン二次電池を用いれば、負極活物質として電位変化が少ないLTOを用いた場合であっても、SOCを算出するための指標として電圧や電位の変化を用いることができる。具体的には電池の電圧や電位を測定し、電圧曲線や電位曲線の傾きを検知して、その傾きから充電または放電の終点を求めることができる。

10

【0058】

リチウムイオン二次電池システムは、リチウムイオン二次電池の電圧や電位を測定する手段と、電圧や電位を測定する手段から得られる結果に基づいてSOCを算出する手段と、SOCを算出する手段と、前記リチウムイオン二次電池の電圧や電位を測定する手段から得られる電圧曲線や電位曲線の傾きを検知して充電または放電の終点を求める手段を有する。

20

【0059】

充電または放電の終点は、例えば、電圧曲線、電位曲線の傾きがある一定の値を越えた場合に終点が近いことを検知することができる。傾きは、電位の変化と前記SOCの変化の微分値により求め、この値が例えば20mV/SOC以上となった点を検知し、その点を例えばSOC90%などというように定義することで、現段階のSOC状態を判断することができる。

【0060】

また、現段階でのSOC状態から、あとどの程度充電または放電を行うかの制御を行うこともできる。

【0061】

以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池の詳細な実施例を示し、具体的に説明する。但し、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

30

【実施例】

【0062】

本実施例では、積層型電極群のラミネート型リチウムイオン電池を作成した。

【実施例1】

【0063】

(負極の作製)

負極に用いる第一の活物質として、平均粒径約0.8μmのLTOを用いた。第二の活物質として、サブミクロン径の酸化ニオブ(Nb₂O₅)粉末を用いた。

40

【0064】

活物質86重量%に導電剤としてのカーボンブラック(CB)8重量%とを混合後、結着剤としてのポリビニリデンフロライド(PVDF)6重量%のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を添加して混合し、負極スラリーを作成した。活物質における第一の活物質と第二の活物質との比率は、98:2とした。負極スラリーを銅箔の片面に塗布した。塗布量は合剤の乾燥重量が8mg/cm²となるよう調整した。乾燥後、裁断、圧縮成形し、未塗布部にニッケル製の端子を溶接し、負極を作成した。

(正極の作製)

正極活物質として平均粒径約10μmのニッケル置換スピネル型マンガン酸リチウム(LiNi_{0.45}Mn_{1.55}O₄)を用いた。

50

【0065】

活物質 86 重量%に導電剤としてのCB 8 重量%とを混合後、PVDF 6 重量%のNMP 溶液を添加して混合し、正極スラリーを作成し、アルミニウム箔の片面に塗布した。塗布量は合剤の乾燥重量が 13 mg/cm^2 となるよう調整した。乾燥後、裁断、圧縮成形し、未塗布部にアルミニウム製の端子を溶接し、正極を作成した。

(電池の作製)

図6に模式的に示すラミネート型リチウムイオン二次電池を作製した。負極11、厚さ $30 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製多孔質セパレータ14、正極12を、セパレータ14、ニッケル製参照極端子に圧着した金属リチウム片の順で積層した。この積層体を、ポリプロピレンで内張りしたラミネートシートで挟み、ニッケル製負極端子16、アルミニウム製正極端子17、参照極端子15が突き出るように、ラミネートシートの底辺(端子の反対側)を除く3辺を封止した。非水電解液を注液後、減圧により電解液を電極やセパレータに含浸させた後、底辺を封止し、電池を作製した。

非水電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびメチルエチルカーボネートの、体積比2:4:4の非水混合溶媒に、リチウム塩として六フッ化リン酸リチウム 1 mol/dm^3 溶解したものをを用いた。

(充放電試験)

作製した電池の充放電試験を行った。充電条件は、充電電流を時間率 $1/20 \text{ CA}$ で終止電圧 3.7 V の定電流充電とした。放電条件は、時間率 $1/20 \text{ CA}$ の放電電流で終止電圧 2 V の定電流放電とした。この充電と放電とを1サイクルとして3サイクル充放電し、3サイクル目の放電における容量、電池電圧、参照極電位を基準とした正極電位および負極電位を測定した。

【0066】

測定結果を基に、SOCに対する電圧、負極電位の低レート放電曲線を作成し、電圧、負極電位が急変する変曲点のSOCを読み取った。変曲点は、電位変化とSOC変化の微分値を基に判断し、 20 mV/SOC であったSOCを変曲点とした。この結果を表1に示した。

【実施例2】

【0067】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、95:5とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例3】

【0068】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、90:10とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例4】

【0069】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、80:20とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例5】

【0070】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、70:30とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例6】

【0071】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、60:40とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例1)

比較例として、活物質が全て第一の活物質のLTOである負極を作成し、それ以外は実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例2)

第一の活物質と第二の活物質との比率を、99 : 1とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例3)

第一の活物質と第二の活物質との比率を、55 : 45とした以外は、実施例1と同様に電池の作製、評価を行った。

【0072】

図7に、比較例1の電池の低レート放電曲線を示す。負極電位22はSOCのほぼ全域にわたり実質的に一定である。SOC中央付近の電位変化の微分値は0.2 mV / SOCを下まわった。充電側のSOC変曲点は負極で98%であり、電圧21の変曲点も負極に依存し98%である。放電側の変曲点は負極では認められず、電圧のSOC変曲点17%は正極に依存したものである。負極は充電側SOC98%で変曲点があったが、98%の場合、変曲後充電終了まで2%しかなく、充放電の繰り返し等により、継続的なSOC範囲の検出ができなくなる可能性がある。従って、少なくとも97%以下での変曲点が必要である。また、同様に放電側では、少なくとも3%以上での変曲点が必要である。

10

【0073】

図8に本実施例4の電池(重量比80 : 20)の低レート放電曲線を示す。負極電位22はSOC中央付近では電位変化の微分値は0.2 mV / SOC以下と、実質的に一定であった。充電側のSOC変曲点は89%、放電側で9%であった。図7に比べ、SOC両端で電位変化が発現する効果があった。電圧21の変曲点は、充電側は負極に依存し、89%であった。放電側のSOC変曲点15%は正極に依存したものである。

20

【0074】

負極の変曲点は、SOC89%および9%であり、SOC末点、始点の検出に十分な値である。

【0075】

表1に実施例と比較例の活物質重量比、負極および電池の変曲点のSOCを示す。重量比99 : 1では、その変曲点は比較例1のそれらと同様であった。重量比98 : 2ないし60 : 40では負極の充電側変曲点が中央側に移っていき、それに伴い電池の充電側変曲点も中央側に移動した。すなわち本発明の効果が得られた。放電側変曲点は、重量比95 : 5ないし60 : 40で、負極の変曲点が中央側に移っていった。すなわち本発明の効果が得られた。電池の放電側変曲点については70 : 30までは正極に依存したものであった。60 : 40では負極の変曲点とほぼ同じSOCであり、本発明の効果が得られた。重量比55 : 45ではSOC中央付近の電位変化が微分値1 mV / SOC前後で推移し、 Nb_2O_5 の充放電反応の可能性があった。

30

【実施例7】

【0076】

負極に用いる第二の活物質としてサブミクロン径のバナジウム酸リチウム($LiVO_3$)粉末を用い、塗布量は合剤の乾燥重量が7 mg / cm²となるよう調整した。それ以外は実施例1と同様に電池の作成、評価を行った。

【実施例8】

【0077】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、80 : 20とした以外は、実施例7と同様に電池の作製、評価を行った。

40

【実施例9】

【0078】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、70 : 30とした以外は、実施例7と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例4)

比較例として、活物質が全て第一の活物質のLTOである負極を作成し、それ以外は実施例7と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例5)

50

第一の活物質と第二の活物質との比率を、99：1とした以外は、実施例7と同様に電池の作製、評価を行った。

【0079】

図9に本実施例8の電池(重量比80：20)の低レート放電曲線を示す。負極電位2はSOC中央付近における電位変化の微分値は0.2mV/SOC以下と、実質的に一定であった。充電側のSOC変曲点は負極で認められず、電池の変曲点は正極に依存したものであった。負極放電側の変曲点は18%で、電圧2.1の変曲点は、負極に依存し、18%であった。

【0080】

表2に実施例7～9と比較例4,5の活物質重量比、負極および電池の変曲点のSOCを示す。充電側のSOC変曲点は負極・電池ともに比較例1と同程度か、あるいは認められなかった。放電側変曲点は、重量比95：5から70：30の範囲で、負極の変曲点が中央側に移っていった。すなわち本発明の効果が得られた。電池の放電側変曲点については95：5までは正極に依存したものであった。

10

【実施例10】

【0081】

負極に用いる第二の活物質としてサブミクロン径以下の粒子を有する酸化鉄(Fe_2O_3)粉末を用い、塗布量は合剤の乾燥重量が7.5mg/cm²となるよう調整した。それ以外は実施例1と同様に作成した。第一の活物質と第二の活物質との比率は、表3に示す重量比とした。

20

【実施例11】

【0082】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、90：10とした以外は、実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例12】

【0083】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、80：20とした以外は、実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

【実施例13】

【0084】

第一の活物質と第二の活物質との比率を、70：30とした以外は、実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

30

(比較例6)

比較例として、活物質が全て第一の活物質のLTOである負極を作成し、それ以外は実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例7)

第一の活物質と第二の活物質との比率を、99：1とした以外は、実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

(比較例8)

第一の活物質と第二の活物質との比率を、55：45とした以外は、実施例10と同様に電池の作製、評価を行った。

40

【0085】

表3に実施例10～13と比較例6～8の活物質重量比、負極および電池の変曲点のSOCを示す。

【0086】

重量比99：1では、その変曲点は比較例1のそれらと同様であった。重量比96：4ないし70：30では負極の充電側変曲点が中央側に移っていき、それに伴い電池の充電側変曲点も中央側に移動した。すなわち本発明の効果が得られた。放電側変曲点は、重量比90：10ないし70：30で、負極の変曲点が中央側に移っていった。すなわち本発明の効果が得られた。電池の放電側変曲点は正極に依存したものであった。重量比55：

50

45ではSOC中央付近の電位変化が微分値1mV/SOC前後で推移し、Fe₂O₃の充放電反応の可能性があった。

【0087】

【表1】

【表1】

	活物質重量比		負極変曲点(SOC%)		正極変曲点(SOC%)	
	LTO	Nb2O5	充電側	放電側	充電側	放電側
比較例1	100	0	98	-	98	17
比較例2	99	1	98	-	98	17
実施例1	98	2	97	-	97	17
実施例2	95	5	95	2	95	16
実施例3	90	10	93	4	93	16
実施例4	80	20	89	9	89	15
実施例5	70	30	83	15	83	16
実施例6	60	40	74	22	73	23
比較例3	55	45	-	-	-	-

10

【0088】

【表2】

【表2】

	活物質重量比		負極変曲点(SOC%)		正極変曲点(SOC%)	
	LTO	LiVO3	充電側	放電側	充電側	放電側
比較例4	100	0	98	-	98	17
比較例5	99	1	98	-	98	16
実施例7	95	5	-	3	98	13
実施例8	80	20	-	18	99	18
実施例9	70	30	-	27	99	27

20

【0089】

【表3】

【表3】

	活物質重量比		負極変曲点(SOC%)		正極変曲点(SOC%)	
	LTO	Fe2O3	充電側	放電側	充電側	放電側
比較例6	100	0	98	-	98	17
比較例7	99	1	98	-	98	17
実施例10	96	4	97	-	97	16
実施例11	90	10	96	2	96	15
実施例12	80	20	91	4	91	14
実施例13	70	30	87	7	87	14
比較例8	55	45	-	-	-	-

30

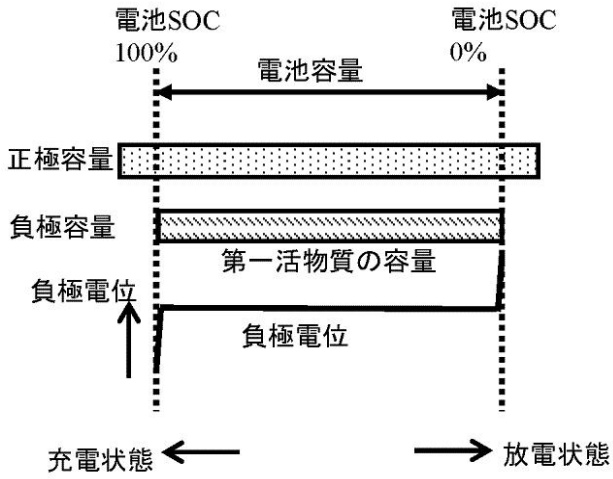
40

【符号の説明】

【0090】

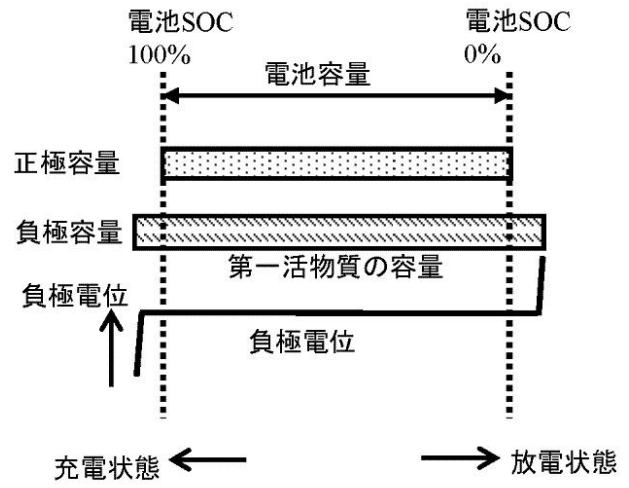
11：負極、12：正極、13：金属リチウム、14：多孔質セパレータ、15：参照極端子、16：負極端子、17：正極端子、18：ラミネートシート、21：電池電圧、22：負極電位、23：正極電位

【図1】



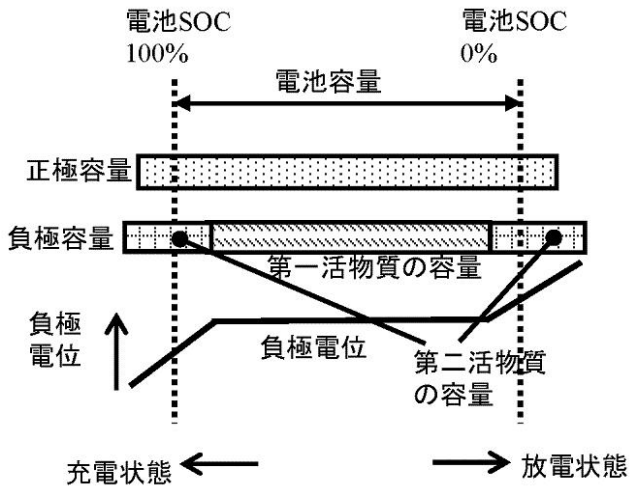
【図1】

【図2】



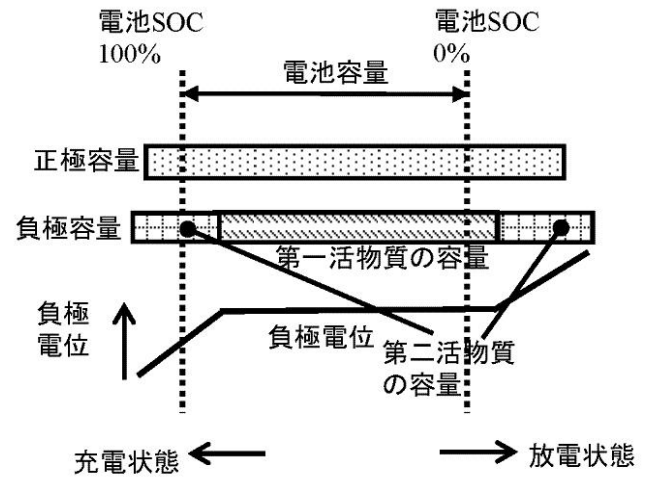
【図2】

【図3】



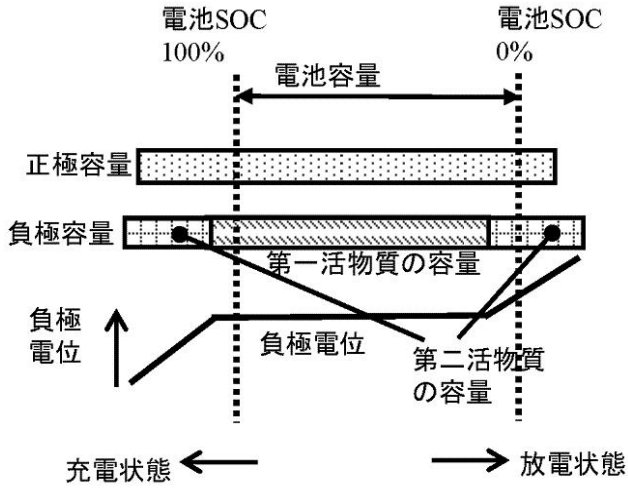
【図3】

【図4】



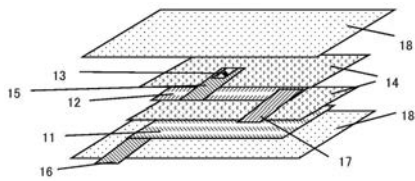
【図4】

【 図 5 】



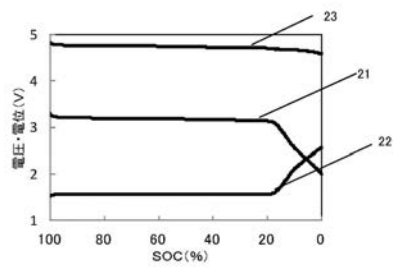
【 図 5 】

【 図 6 】



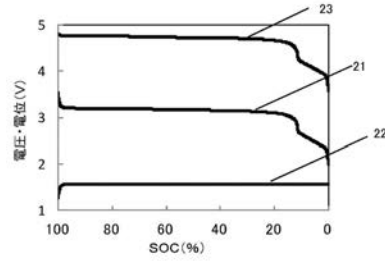
【 図 6 】

【 図 9 】



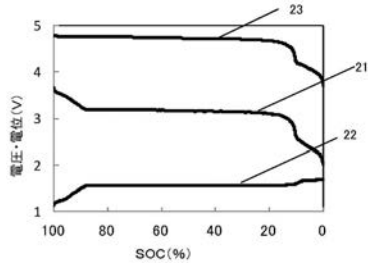
【 図 9 】

【 図 7 】



【 図 7 】

【 図 8 】



【 図 8 】

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 H 0 2 J 7/00 (2006.01) H 0 2 J 7/00 V

(72)発明者 小野寺 大剛
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
 (72)発明者 川治 純
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
 (72)発明者 織田 将成
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
 (72)発明者 奥村 壮文
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

Fターム(参考) 5G503 BA01 BB02 CA08 CA11 EA07
 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL02 AL03 AL18 AM03 AM05 AM07 BJ04
 BJ12 HJ01 HJ18 HJ19
 5H030 AA01 AS08 BB01 BB21 FF41 FF43 FF44
 5H050 AA02 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB29 EA10 EA24
 FA02 HA01 HA18 HA19