

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090224 A1

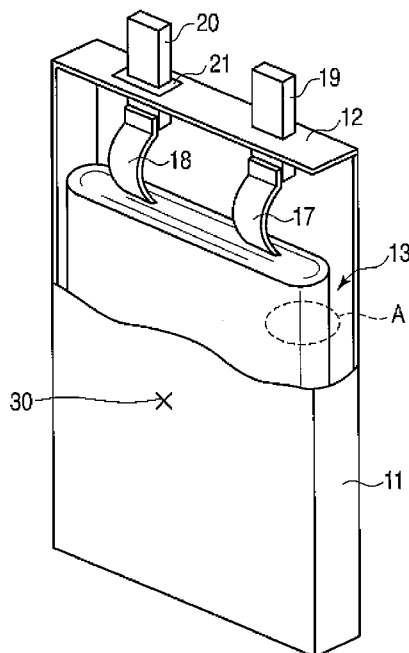
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051518
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 3 日(03.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-022663 2009 年 2 月 3 日(03.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猿渡 秀郷 (SARUWATARI, Hidesato) [JP/JP]. 高見 則雄 (TAKAMI, Norio) [JP/JP]. 稲垣 浩貴 (INAGAKI, Hiroki) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, BATTERY PACK, AND AUTOMOBILE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池、電池パック及び自動車

[図2]



(57) Abstract: The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode that includes a lithium-nickel compound oxide, a negative electrode that includes a lithium-titanium compound oxide and a lithium-containing phosphorus oxide, and a nonaqueous electrolyte, and satisfies formulas (1)-(5): $b/a < y/x$ (1), $75 \leq b/a \leq 90$ (2) $90 \leq y/x < 100$ (3) $x < z$ (4) $0 < \gamma/\beta \leq (ay - bx)/bz$ (5) Here, β is the mass of the aforementioned lithium-titanium compound oxide, and γ is the mass of the aforementioned lithium-containing phosphorus oxide.

(57) 要約: リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を含む負極と、非水電解質とを含み、下式(1)~(5)を満たす非水電解質二次電池: $b/a < y/x$ (1)、 $75 \leq b/a \leq 90$ (2)、 $90 \leq y/x < 100$ (3)、 $x < z$ (4)、 $0 < \gamma/\beta \leq (ay - bx)/bz$ (5) ここで、 β は、前記リチウムチタン複合酸化物の質量であり、 γ は、前記リチウム含有リン酸化物の質量である。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 非水電解質二次電池、電池パック及び自動車

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池、該電池を備えた電池パック及び自動車に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオンが負極と正極を移動することにより充放電が行われる非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究が進められている。このような非水電解質二次電池は、小型電子機器用電源としての利用に加え中大型電源としての利用も期待されており、エネルギー密度をより大きくすることが望まれている。

[0003] 非水電解質二次電池は、正極活物質にリチウム遷移金属複合酸化物が、負極活物質に炭素材料が、それぞれ用いられている。例えば、特許文献1には、正極活物質として、高いエネルギー密度を有するリチウムニッケル複合酸化物を用いた非水電解質二次電池が開示されている。しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物は熱安定性が低く、電池の安全性の低下が懸念されるという問題がある。

[0004] 一方、非特許文献1には、負極活物質にリチウムチタン複合酸化物を用いることにより、外力などで内部短絡が生じても熱暴走を起こさない安全性の高い非水電解質二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-23629号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：小杉伸一郎、他2名、「東芝レビュー」，2008年，第63巻，第2号，p. 54-57

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、安全性に優れ且つエネルギー密度の大きな非水電解質二次電池、該電池を備えた電池パック及び自動車を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第1実施形態において、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を含む負極と、非水電解質とを含み、下式(1)～(5)を満たす非水電解質二次電池が提供される。

$$[0009] \quad b/a < y/x \quad (1)$$

$$75 \leq b/a \leq 90 \quad (2)$$

$$90 \leq y/x < 100 \quad (3)$$

$$x < z \quad (4)$$

$$0 < \gamma/\beta \leq (ay - bx)/bz \quad (5)$$

ここにおいて、

aは、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回充電時のリチウム放出容量 [mAh/g] であり、

bは、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回放電時のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

xは、前記リチウムチタン複合酸化物の初回充電時のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

yは、前記リチウムチタン複合酸化物の初回放電時のリチウム放出容量 [mAh/g] であり、

zは、前記リチウム含有リン酸化物のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

β は、前記リチウムチタン複合酸化物の質量 [g] であり、

γ は、前記リチウム含有リン酸化物の質量 [g] である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高い安全性を有し、且つ、高いエネルギー密度を有する

非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]一実施形態に係る非水電解質二次電池における、 LiFePO_4 の添加量とエネルギー密度の関係を表すグラフである。

[図2]実施形態に係る非水電解質二次電池の部分切欠側面図である。

[図3]図2のA部の拡大断面図である。

[図4]本発明の第2の実施形態に係る電池パックの分解斜視図。

[図5]本発明の第2の実施形態に係る電池パックの電気回路を示すブロック図。

[図6]本発明の第3の実施形態に係るシリーズハイブリッド自動車を示す模式図。

[図7]本発明の第3の実施形態に係るパラレルハイブリッド自動車を示す模式図。

[図8]本発明の第3の実施形態に係るシリーズ・パラレルハイブリッド自動車を示す模式図。

[図9]本発明の第3の実施形態に係る自動車を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0012] 一般に、非水電解質二次電池の熱暴走は、何らかの外的要因によって電池温度が上昇したとき、負極と電解液の間で発熱反応が起こり、これによってさらに温度が上昇し、温度が正極の熱暴走温度に達することによって生じる。それ故、負極に熱安定性の高い材料を用いることにより、負極と電解液の間で発熱反応が生じることを防ぎ、結果として、正極の熱暴走の発生を防ぐことで、電池の安定性が向上するものと期待される。

[0013] 従って、高エネルギー密度を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極に用い、安全性の高いリチウムチタン複合酸化物を負極に用いることにより、高エネルギー密度を維持しながら安全性の高い非水電解質二次電池が得られることが予想される。

[0014] しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物の初回充放電時のリチウムイ

オン吸蔵放出効率は、リチウムチタン複合酸化物の初回吸蔵放出効率よりも低いことから、正極にリチウムニッケル複合酸化物を用い、負極にリチウムチタン複合酸化物を用いた非水電解質二次電池は、リチウムニッケル複合酸化物の高いエネルギー密度を電池のエネルギー密度に反映することができない。

[0015] 上記に鑑みて、本発明は、安全性に優れ且つエネルギー密度の大きな非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

[0016] 以下、本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池を詳細に説明する。

実施形態に係る非水電解質二次電池は、リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を含む活物質を含む負極と、非水電解質とを備える。

[0017] 負極にグラファイト、正極に LiCoO_2 を用いた一般的なリチウムイオン二次電池は、 360Wh/kg のエネルギー密度を有する。一方、負極にグラファイト、正極に LiNiO_2 を用いたリチウムイオン二次電池は、 444Wh/kg のエネルギー密度を有する。このように、正極に LiNiO_2 を用いた電池は、正極に LiCoO_2 を用いた電池と比較して約1.2倍高いエネルギー密度を有する。しかしながら、 LiNiO_2 は LiCoO_2 よりも熱安定性が低い材料であることが知られており、 LiNiO_2 を用いることにより電池の安全性が低下する恐れがある。

[0018] 上述したように、通常、非水電解質二次電池の熱暴走は負極と電解液の間で生じる発熱反応が引き金となるため、負極に熱安定性の高い材料を用いることにより、電池の安定性が向上するものと期待される。

[0019] ここで、グラファイトよりも熱安定性の高い負極として、スピネル型の、即ち、スピネル構造を有するチタン酸リチウム $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ x は充放電反応により $-1 \leq x \leq 3$ の範囲で変化する）が挙げられる。リチウムチタン複合酸化物を用いた負極を、リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極と組合せることにより、安全性が向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

[0020] ところが、リチウムニッケル複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）は、初回充電時のリチウム放出容量に対する初回放電時のリチウム吸蔵容量（即ち、初回充放電時のリチウム吸蔵放出効率）が約 85% である。これに対して、リチウムチタン複合酸化物（例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）は、初回充電時のリチウム吸蔵容量に対する初回放電時のリチウム放出容量（即ち、初回充放電時のリチウム吸蔵放出効率）が約 95% である。従って、負極のリチウムチタン複合酸化物から放出されるリチウムのうち、正極のリチウムニッケル複合酸化物に吸蔵されない余剰リチウムイオンが生じる。

[0021] 本発明者らは、このような余剰リチウムイオンを放出する分のリチウムチタン複合酸化物を、初回充放電時のリチウム吸蔵容量（質量あたりの吸蔵容量）がより高いリチウム含有リン酸化物に置換することによって、負極の質量を減少させ、電池のエネルギー密度を増加させることに成功した。

[0022] リチウムチタン複合酸化物の一部をリチウム含有リン酸化物で置換した負極は、リチウム放出容量が低下するため、リチウム吸蔵放出効率が低下する。負極の吸蔵放出効率が正極のものより低くなると、電池のエネルギー効率が低下するため、リチウム含有リン酸化物は、負極の初回吸蔵放出効率が正極の初回吸蔵放出効率より低下しない範囲で添加する。具体的には、負極に含まれるリチウム含有リン酸化物の量は、下式 (1) ~ (5) を満たす範囲内である。

$$[0023] \quad b/a < y/x \quad (1)$$

$$75 \leq b/a \leq 90 \quad (2)$$

$$90 \leq y/x < 100 \quad (3)$$

$$x < z \quad (4)$$

$$0 < \gamma/\beta \leq (ay - bx)/bz \quad (5)$$

ここにおいて、

a は、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回充電時のリチウム放出容量 [mAh/g] であり、

b は、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回放電時のリチウム吸蔵容量

[mA h / g] であり、

x は、前記リチウムチタン複合酸化物の初回充電時のリチウム吸蔵容量 [mA h / g] であり、

y は、前記リチウムチタン複合酸化物の初回放電時のリチウム放出容量 [mA h / g] であり、

z は、前記リチウム含有リン酸化物のリチウム吸蔵容量 [mA h / g] であり、

β は、前記リチウムチタン複合酸化物の質量 [g] であり、

γ は、前記リチウム含有リン酸化物の質量 [g] である。

[0024] 上式(1)は、リチウムニッケル複合酸化物の吸蔵放出効率は、リチウムチタン複合酸化物の吸蔵放出効率よりも低いことを表す。上式(2)は、リチウムニッケル複合酸化物の吸蔵放出効率の範囲を表す。上式(3)はリチウムチタン複合酸化物の吸蔵放出効率の範囲を表す。上式(4)は、リチウム含有リン酸化物のリチウム吸蔵容量がリチウムチタン複合酸化物のリチウム吸蔵容量よりも大きいことを表す。

[0025] ここで a、b、x、y、z の測定方法について説明する。

前記リチウムニッケル複合酸化物と導電剤とバインダーからなる電極を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした3電極式セルを作製する。この充放電を行っていない3電極式セルの作用極の電位がリチウム金属に対して4.25Vに達するまで0.1C以下の電流値で定電流充電を行う。ここで1Cとは該当電池の定格容量を1時間で放電する際に必要な電流値である。作用極の電位が4.25Vに達した後はその電位での定電圧充電を10時間行ったときのリチウム放出容量をaとする(初回充電)。この充電状態の3電極式セルを作用極の電位が金属リチウムに対して3.0Vに達するまで0.1C以下の電流値で定電流放電行った際のリチウム吸蔵容量をbとする(初回放電)。

[0026] 前記リチウムチタン複合酸化物と導電剤とバインダーからなる電極を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした3電極式セルを作製する。この

充放電を行っていない3電極式セルの作用極の電位がリチウム金属に対して1.4 Vに達するまで0.1 C以下の電流値で定電流充電を行う。作用極の電位が1.4 Vに達した後はその電位での定電圧充電を10時間行ったときのリチウム吸蔵容量を x とする（初回充電）。この充電状態の3電極式セルを作用極の電位が金属リチウムに対して2.0 Vに達するまで0.1 C以下の電流値で定電流放電を行った際のリチウム放出容量を y とする（初回放電）。

[0027] 前記リチウム含有リン酸化物と導電剤とバインダーからなる電極を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした3電極式セルを作製する。作用極の電位がリチウム金属に対して4.25 Vに達するまで0.1 C以下の電流値で定電流充電を行う。作用極の電位が4.25 Vに達した後はその電位での定電圧充電を10時間行うことでリチウムを放出する。この3電極式セルを作用極の電位が金属リチウムに対して1.4 Vに達するまで0.1 C以下の電流値で定電流放電を行い、電位が1.4 Vに達した後はその電位で定電圧充電を10時間行ったときのリチウム吸蔵容量を z とする。または、リチウムを含まないリン酸化物と導電剤とバインダーからなる電極を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした3電極式セルを作製し、作用極の電位が金属リチウムに対して1.4 Vに達するまで0.1 C以下の電流値で定電流放電を行い、電位が1.4 Vに達した後はその電位で定電圧充電を10時間行ったときのリチウム吸蔵容量を z とする。

[0028] なお充放電電流における1 Cの値は、活物質質量と活物質の質量当たりの理論容量から算出できる。

[0029] 上式(5)は、負極に含まれる活物質中のリチウム含有リン酸化物とリチウムチタン複合酸化物の質量比率 γ/β が、 $(ay - bx)/bz$ 以下であることを示す。非水電解質電池のエネルギー密度が最大値をとるのは、正極と負極の充放電効率が等しく、正極と負極の初回充電容量が等しいときである。従って、正極に含まれるリチウムニッケル複合酸化物の質量を α [g] とすると、

$$\alpha b = \beta y \quad \text{式 (A)}$$

$$\beta x + \gamma z = \alpha a \quad \text{式 (B)}$$

が同時に成り立つときであり、このときの γ/β の値は $(a y - b x) / b z$ となる。

[0030] リチウム含有リン酸化物は、リチウムチタン複合酸化物よりも高い初回充放電時のリチウム吸蔵容量を有し、また、リチウムチタン複合酸化物においてリチウムの挿入脱離反応が生じる電位では、リチウムを吸蔵するがほとんど放出しない性質を有する。

[0031] このように、リチウム含有リン酸化物のリチウム吸蔵容量は、リチウムチタン複合酸化物よりも大きいため、リチウムチタン複合酸化物の一部をリチウム含有リン酸化物で置換することにより、負極のリチウム吸蔵容量を変化させることなく負極の質量を減少することができ、結果として、電池のエネルギー密度を増加させることができる。

[0032] さらに、リチウム含有リン酸化物は、熱安定性の高い材料であることが知られており、負極のリチウムチタン複合酸化物が有する安全性を損なわない。前述の通り、リチウムイオン二次電池の異常発熱という現象は負極の熱暴走がトリガーとなる。従って、エネルギー密度を増加させるための添加物が熱的に安定なものでなければ、負極にリチウムチタン複合酸化物を用いても高い安全性を維持することはできない。よって、正極にリチウムニッケル複合酸化物、負極にリチウムチタン複合酸化物とリチウムリン化合物を含む構成とすることにより、高い密度エネルギーと安全性を兼ね備えた非水電解質二次電池を提供することができる。

[0033] 上述したように、リチウムチタン複合酸化物の一部をリチウム含有リン酸化物で置換することにより、負極の初回吸蔵放出効率は低下するが、負極の質量が減少するために電池のエネルギー密度は向上する。そして、エネルギー密度が最大となるのは、正極と負極の効率が一致したとき、即ち、 $\gamma/\beta = (a y - b x) / b z$ のときである。

[0034] 例えば、正極活物質に、初回充放電時のリチウム放出容量が約211mAh/g (4

.25V vs Li/Li⁺まで放出)であり、リチウム吸蔵容量が約178mAh/g (3.00V vs Li/Li⁺まで吸蔵)であるリチウムニッケル複合酸化物LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂を用い、負極活物質に初回充放電時のリチウム吸蔵容量が約160mAh/g (1.45V vs Li/Li⁺まで吸蔵)であり、リチウム放出容量が約152mAh/g (2.00V vs Li/Li⁺まで放出)であるリチウムチタン複合酸化物Li₄Ti₅O₁₂を用いた場合、例えば10gの正極活物質に対しては13.19gの負極活物質が必要である。このような構成の電池では、平均作動電位が2.26Vであることから、エネルギー密度は約173.5Wh/kg ($\div (178[\text{mAh/g}] \times 10[\text{g}] \times 2.26[\text{V}]) / (10[\text{g}] + 13.19[\text{g}])$)となる。なお、ここでの質量は活物質のみの質量である。

[0035] ここで、Li₄Ti₅O₁₂の吸蔵電位 (=1.45V vs Li/Li⁺) までリチウムを吸蔵する場合の吸蔵容量が約189mAh/gであるリチウム含有リン酸化物LiFePO₄を、Li₄Ti₅O₁₂の一部と置換する。LiFePO₄の添加量は、負極の吸蔵放出効率が正極の効率とほぼ等しくなる量であり、Li₄Ti₅O₁₂質量に対し10.6%である。すると、例えば10gの正極活物質に対し必要な負極活物質は12.96gとなり、負極活物質の質量が減少する。それ故、電池のエネルギー密度は175.2Wh/kgとなり、LiFePO₄を用いない場合と比較して、エネルギー密度が約1%増加する。

[0036] 約1%程度であっても、電池容量は確実に増加しており、電池を大型化するにつれて大きな相違が生じる。また電池は活物質以外の副部材も多く含まれるため、活物質のみのエネルギー密度を高めることは非常に重要である。

[0037] 図1は、上記に例示した、正極活物質にLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂を用い、負極活物質にLi₄Ti₅O₁₂及びLiFePO₄を用いた非水電解質二次電池における、エネルギー密度とLiFePO₄の質量比率の関係を示すグラフである。質量比率は、負極活物質に含まれるLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂の質量に対する、負極活物質に含まれるLiFePO₄の質量として表される。図1に示されたように、上記のような構成の非水電解質二次電池においては、リチウム含有リン酸化物の質量比率が約1/1.5以下の範囲においてエネルギー密度の向上が認められる。

[0038] 上述したように、エネルギー密度が最大となるのは、活物質のみを考慮した場合は、正極の初回リチウム吸蔵放出効率と負極の初回リチウム吸蔵放出

効率が同値となるときである。しかしながら、正極と負極では、活物質以外の導電剤及び結着剤の量、面積、リチウム吸蔵放出容量が異なることがある。そのような場合は、両極の初回リチウム吸蔵放出効率のバランスを、電池設計に合わせて決定する必要がある。その場合、リチウム含有リン酸化物の質量比率を適宜調整すればよい。

[0039] なお、リチウム含有リン酸化物は導電性が低い。このため、カーボンがこのリチウム含有リン酸化物に担持させることが好ましい。カーボンに担持させることによって、十分なリチウム吸蔵容量を得ることができる。カーボンが担持されたリチウム含有リン酸化物は、負極層の導電剤としても機能するため、負極に導電剤として添加するカーボンを減少することができる。さらにその上、リチウム含有リン酸化物に担持されたカーボンは、導電剤として電極に添加されたカーボンに比べて、接触面積が増加する。このため、担持されたカーボンは、導電剤として添加されたカーボンよりも少量で、同様の効果を得ることができる。よって、負極に含まれる導電剤（カーボン）の総量を低減することができ、電池のエネルギー密度を増加させることができる。

[0040] （第１の実施形態）

本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、正負極間に介装されたセパレータとを備える。負極、正極及びセパレータからなる電極群は、外装材に収納され、非水電解質が少なくとも電極群に含有される。

以下、正極、負極、非水電解質、セパレータ、外装材について詳細に説明する。

[0041] １）正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面又は両面に形成され、正極活物質、導電剤及び結着剤を含む正極層とを有する。

[0042] 正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物を含む。例えば、 Li_aNiO_2 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-e-f}\text{Co}_e\text{M}_f\text{O}_2$ （ここで、 M は Al 、 Cr 及び Fe から選択される

少なくとも1つの元素であり、 $0 \leq e \leq 0.5$ 、 $0 \leq f \leq 0.1$ である)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いることができるが、これらに限定されない。上述したように、リチウムニッケル複合酸化物は何れも、負極に用いられるリチウムチタン複合酸化物より初回の吸蔵放出効率が低い。そのため、負極のリチウムチタン複合酸化物から放出されるリチウムのうち、正極のリチウムニッケル複合酸化物に吸蔵されない余剰リチウムイオンが生じる。本発明は、このような余剰リチウムイオンを放出する分のリチウムチタン複合酸化物を、初回充放電時のリチウム吸蔵容量がより高いリチウム含有リン酸化物に置換することによって、負極の質量を減少させ、電池のエネルギー密度を増加させることを可能にするものである。従って、リチウムニッケル複合酸化物は、特に限定されず、何れのリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いても、本願発明の効果を得ることができる。正極活物質には、特に、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-e-f}\text{Co}_e\text{Al}_f\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物が好適に用いられる。

[0043] 正極活物質にはリチウムニッケル複合酸化物を単独で用いてもよく、或いは他の活物質を含んでもよい。他の活物質を含む場合、全活物質質量の80質量%以上がリチウムニッケル複合酸化物であることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物の含有量が80質量%未満であると、本発明におけるエネルギー密度増加の効果が十分に得られなくなる。より好ましいリチウムニッケル複合酸化物の含有量は90～100質量%である。

[0044] 他の正極活物質には、例えば酸化物又はポリマーを用いることができる。

酸化物は、例えば二酸化マンガン(MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、 Li_aMnO_2 、リチウムコバルト複合酸化物(Li_aCoO_2)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば $\text{LiMn}_{1-g-h}\text{Co}_g\text{M}_h\text{O}_2$ (ここで、MはAl、Cr、Mg及びFeから選択される少なくとも1つ又は2つ以上の元素であり、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.1$ である)、リチウムマンガンニッケル複合酸化物、例えば $\text{LiMn}_j\text{Ni}_j\text{M}_{1-2j}\text{O}_2$ (ここで、MはCo、Cr、Al、Mg及びFeから選択される少なくとも1つ又は2つ以上の元素で

あり、 $1/3 \leq j \leq 1/2$ 、たとえば $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ である）、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、例えば $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ （ここで、MはAl、Cr、Ni及びFeから選択される少なくとも1つ又は2つ以上の元素である）、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{Ni}_b\text{O}_4$ ）、オリビン構造を有するリチウム含有リン酸化物（例えば Li_aFePO_4 、 $\text{Li}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 Li_aCoPO_4 など）、又はバナジウム酸化物（例えば V_2O_5 ）を用いることができる。ここで、a、b、cは0～1であることが好ましい。

[0045] ポリマーは、例えばポリアニリンやポリピロール等の導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料等を用いることができる。その他に、他の正極活物質にはイオウ（S）、フッ化カーボン、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ ）等も使用できる。

[0046] 他の正極活物質として、より好ましくは、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガンニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、又はリチウムリン酸鉄を用いることができる。

[0047] 正極集電体は、例えばアルミニウム箔又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

集電体を構成するアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有することが好ましい。平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であると、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の強度が飛躍的に増大する。このため、プレス時の圧力を高めて正極活物質含有層を高密度化し、正極容量を増大させることが可能である。

[0048] 平均結晶粒径は、次のような方法で求めることができる。まず、集電体表面の組織を光学顕微鏡で観察し、 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 内に存在する結晶粒の数（n）を求める。このnを用いて $S = 1 \times 10^6 / n$ （ μm^2 ）から平均結晶粒子

面積 S を求める。得られた S の値から下記の式 (6) により平均結晶粒子径 d (μm) を算出する。

[0049]
$$d = 2 \left(S / \pi \right)^{1/2} \dots (6)$$

アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、並びに焼鈍条件など複数の因子から複雑な影響を受けて変化する。結晶粒径は、集電体の製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整することが可能である。

[0050] アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の厚さは、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1.50 \mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム箔は 99 質量%以上の純度を有することが好ましい。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金であることが好ましい。合金成分として含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属は 1 質量%以下であることが好ましい。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、正極層との密着性を高めるため、表面が粗面化されることが好ましい。

[0051] 導電剤は、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を用いることができる。このような導電剤は、集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑えることができる。

[0052] 結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴムを用いることができる。このような結着剤は、正極層と集電体を結着するために用いられる。

[0053] 正極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、正極活物質 73 質量%以上、95 質量%以下、導電剤 3 質量%以上、20 質量%以下、結着剤 2 質量%以上、7 質量%以下にすることが好ましい。導電剤は、3 質量%以上を配合することにより上述した効果を発揮することができ、20 質量%以下の配合とすることにより高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤は、2 質量%以上を配合することにより十分な電極強度が得られ、7 質量%以下の配合とすることにより電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少することができる。

[0054] 正極は、例えば正極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体に塗布し、乾燥して、正極層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。その他、正極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極層として用いてもよい。

[0055] 2) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面又は両面に形成され、負極活物質、導電剤及び結着剤を含む負極層とを有する。

[0056] 負極活物質は、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を含む。

リチウムチタン複合酸化物としては、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 3$) で表されるスピネル構造を有するチタン酸リチウム、又は、ラムステライド構造を有する $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($-1 \leq x \leq 3$) を用いることができる。

[0057] また、リチウムチタン複合酸化物として、Ti と P、V、Sn、Cu、Ni 及び Fe から選択される少なくとも 1 つの元素を含有する金属複合酸化物を用いることもできる。このような金属複合酸化物は、例えば、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 、又は $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MeO}$ (ここで、Me は Cu、Ni 及び Fe から選択される少なくとも 1 つの元素である) を用いることができる。この金属複合酸化物は、結晶性が低く、結晶相とアモルファス相が共存もしくはアモルファス相単独で存在したミクロ構造であることが好ましい。このようなミクロ構造の金属複合酸化物は、サイクル性能を大幅に向上させることができる。これらの金属複合酸化物は、充電によりリチウムが挿入されることでリチウムチタン複合酸化物となる。特に、スピネル構造を有するチタン酸リチウムはサイクル特性に優れているため好ましい。

[0058] リチウム含有リン酸化物としては、例えば、オリビン構造を有する Li_sFePO_4 ($0 < s \leq 1.15$)、 $\text{Li}_s\text{Fe}_{1-t}\text{Mn}_t\text{PO}_4$ ($0 < s \leq 1.15$ 、 $0 \leq t \leq 1$) 及び Li_sCoPO_4 ($0 < s \leq 1.15$) を用いることができる。なかでも Li_sFePO_4 が電気導電性に優れ好ましい。

[0059] リチウム含有リン酸化物の含有量は、負極に含まれる活物質中のリチウム含有リン酸化物とリチウムチタン複合酸化物の質量比率 γ/β が、 $(a\gamma - b\alpha)/b\alpha$ 以下の範囲である。

[0060] リチウム含有リン酸化物は、例えば、リチウム含有リン酸化物に焼成後カーボンを経機ミリングする方法、又は、リチウム含有リン酸化物とカーボン源を一緒に焼成する方法によってカーボンを担持させて導電性を付与することが好ましい。

[0061] 負極活物質には、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物のみを用いてもよく、或いはその他の活物質を含んでもよい。他の活物質を含む場合、リチウムチタン複合酸化物とリチウム含有リン酸化物を合わせて全活物質質量の80質量%以上であることが好ましい。リチウムチタン複合酸化物とリチウム含有リン酸化物を合わせた含有量が80質量%未満であると、安全性の低下が懸念される。より好ましくは、リチウムチタン複合酸化物とリチウム含有リン酸化物を合わせた含有量は90～100質量%の範囲である。

[0062] 他の負極活物質には、例えば、炭素質物又は金属化合物を用いることができる。

炭素質物は、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素を用いることができる。特に、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素を用いることが好ましい。炭素質物は、X線回折による(002)面の面間隔 $d = 002$ が0.340 nm以下であることが好ましい。

[0063] 金属化合物は、金属硫化物又は金属窒化物を用いることができる。金属硫化物は、例えば TiS_2 のような硫化チタン、例えば MoS_2 のような硫化モリブデン、例えば FeS 、 FeS_2 、 Li_xFeS_2 のような硫化鉄を用いることができる。金属窒化物は、例えばリチウムコバルト窒化物（例えば Li_sCo_tN 、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 0.5$ ）を用いることができる。

[0064] 負極集電体は、例えばアルミニウム箔又は Mg 、 Ti 、 Zn 、 Mn 、 Fe

、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

集電体を構成するアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有することが好ましい。平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であると、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の強度が飛躍的に増大する。このため、プレス時の圧力を高めて負極活物質含有層を高密度化し、負極容量を増大させることが可能である。また、高温環境下（ 40°C 以上）における過放電サイクルでの集電体の溶解・腐食劣化を防ぐことができる。このため、負極インピーダンスの上昇を抑制することができる。さらに、出力特性、急速充電、充放電サイクル特性も向上させることができる。

[0065] 平均結晶粒径は、前述した方法で求めることができる。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、ならびに焼鈍条件など複数の因子から複雑な影響を受けて変化する。結晶粒径は、集電体の製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整することが可能である。

[0066] アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の厚さは、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム箔は99質量%以上の純度を有することが好ましい。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金であることが好ましい。合金成分として含まれる鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属は1質量%以下であることが好ましい。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔は、負極層との密着性を高めるため、表面が粗面化されることが好ましい。

[0067] 導電剤は、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を用いることができる。このような導電剤は、集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑えることができる。

[0068] 結着剤は、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等を用いることができる。このような結着剤は、負極層と集電体を結着するために用いら

れる。

[0069] 負極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、負極活物質 73 質量%以上、96 質量%以下、導電剤 2 質量%以上、20 質量%以下、結着剤 2 質量%以上、7 質量%以下にすることが好ましい。導電剤は、2 質量%未満にすると、負極層の集電性能が低下して非水電解質二次電池の大電流特性が低下する虞がある。20 質量%以下の配合とすることにより高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤は、2 質量%未満にすると、負極層と負極集電体の結着性が低下し、サイクル特性が低下する虞がある。7 質量%以下の配合とすることにより電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少することができる。

[0070] 負極は、粉末状の負極活物質に導電剤及び結着剤を添加し、これらを適当な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを負極集電体に塗布し、乾燥して、負極層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。負極活物質に含まれるリチウム含有リン酸化物は、電気化学的手法によりリチウムを放出した状態で用いる。リチウムを放出した状態にあるリチウム含有リン酸化物は、作製後の非水電解質二次電池中でリチウムを吸蔵した状態に戻る。その他、負極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、負極層として用いてもよい。

[0071] 3) 非水電解質

非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状非水電解質（非水電解液）、高分子材料に前記非水溶媒と前記電解質を含有した高分子ゲル状電解質、高分子材料に前記電解質を含有した高分子固体電解質、又はリチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質を用いることができる。

[0072] 電解質は、アルカリ塩が好ましく、特にリチウム塩が好ましい。リチウム塩は、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （ビストリフルオロメタンスルホニルアミドリチウム；通称 LiTFSI ）、 LiCF_3SO_3 （通称 LiTFS ）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （ビスペンタフルオロエタンスル

ホニルアミドリチウム；通称 LiBETI ）、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、ビスオキサトホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （通称 LiBOB ））、又はジフルオロ（トリフルオロー２－オキシドー２－トリフルオローメチルプロピオナト（２－）－ O ， O ）ホウ酸リチウム（ $\text{LiBF}_2(\text{OCCOC}(\text{CF}_3)_2)$ （通称 $\text{LiBF}_2(\text{HHIB})$ ））を用いることができる。特に LiPF_6 、又は LiBF_4 が好ましい。これらの電解質塩は単独で用いることもでき、或いは二種以上を混合して用いてもよい。非水溶媒に溶解される電解質の濃度は、 $0.5 \sim 2$ モル／ L であることが好ましい。このような濃度範囲にすることにより、電解質濃度の上昇による粘度増加の影響を抑えつつ、高負荷電流を流した場合の性能をより向上させることが可能になる。

[0073] 液状非水電解質に用いられる非水溶媒は、リチウム二次電池で公知の非水溶媒を用いることができ、例えば、プロピレンカーボネート（ PC ）、エチレンカーボネート（ EC ）、１，２－ジメトキシエタン（ DME ）、 γ －ブチロラクトン（ GBL ）、テトラヒドロフラン（ THF ）、２－メチルテトラヒドロフラン（ 2-MeHF ）、１，３－ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル（ AN ）、ジエチルカーボネート（ DEC ）、ジメチルカーボネート（ DMC ）、メチルエチルカーボネート（ MEC ）、ジプロピルカーボネート（ DPC ）を用いることができるが、これらに限定されない。これらの溶媒は単独で使用してもよく、或いは二種以上を混合して用いてもよい。

[0074] 本発明においては、正極初回リチウム吸蔵放出効率と負極初回リチウム吸蔵効率の差が大きい程、本発明により得られる効果が大きくなる。そして、非水溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた場合、正極の初回リチウム吸蔵放出効率が低くなる傾向にある。従って、非水溶媒としてプロピレンカーボネートを用いることがより好ましい。

[0075] ゲル状電解質は、前記非水溶媒及び前記電解質を高分子材料に溶解してゲル状にしたものである。高分子材料は、例えばポリアクリロニトリル、ポリ

アクリレート、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、及びポリエチレンオキシド（P E O）のような単量体の重合体又は他の単量体との共重合体を用いることができる。

[0076] 固体電解質は、前記電解質を高分子材料に溶解し、固体化したものである。高分子材料は、例えばポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリエチレンオキシド（P E O）のような単量体の重合体又は他の単量体との共重合体を用いることができる。また、無機固体電解質はリチウムを含有したセラミック材料が挙げられる。具体的な無機固体電解質は、 Li_3N 、 Li_3PO_4 — Li_2S — SiS_2 ガラスである。

[0077] 非水電解質には、添加剤が加えられてもよい。添加剤は、特に限定されるものではないが、例えばビニレンカーボネイト（V C）、ビニレンアセテート（V A）、ビニレンブチレート、ビニレンヘキサネート、ビニレンクロトネート、カテコールカーボネートを用いることができる。添加剤の配合量は、非水電解質に対して外率で0.1～3質量%、さらに好ましくは0.5～1質量%である。

[0078] 4) セパレータ

正極と負極の間には、セパレータを配置することができる。このセパレータと併せてゲル状もしくは固体の非水電解質層を用いてもよいし、セパレータの代わりにゲル状もしくは固体の非水電解質層を用いることも可能である。

[0079] セパレータは、正極及び負極が接触するのを防止するためのものであり、絶縁性材料で構成される。さらに、正極及び負極の間を電解質が移動可能な形状のものが使用される。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、又はポリフッ化ビニリデン（P V d F）を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能であり、安全性向上の観点から好ましい。

[0080] 5) 外装材

外装材は、厚さ0.5mm以下のラミネートフィルム又は厚さ1.0mm以下の金属製容器が用いられる。金属製容器は、厚さ0.5mm以下であることがより好ましい。

[0081] 外装材の形状は、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。外装材は、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装材、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装材が挙げられる。

[0082] ラミネートフィルムは、樹脂層間に金属層を介在した多層フィルムが用いられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂層は、例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

[0083] 金属製容器は、アルミニウム又はアルミニウム合金等がから作られる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その量は100ppm以下にすることが好ましい。

[0084] 次に、実施形態に係る非水電解質二次電池（例えば外装材がラミネートフィルムからなる扁平型非水電解質二次電池）を、図2、図3を参照してより具体的に説明する。図2は、薄型非水電解質二次電池の部分切欠斜視図を示し、図3は図2のA部の拡大断面図である。なお、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

[0085] 図2に示す薄型非水電解質二次電池において、捲回電極群13は、2枚の樹脂層の間にアルミニウム箔を介在したラミネートフィルムからなる矩形状外装材11内に収納されている。

- [0086] 扁平状の捲回電極群 13 は、外側から負極 3、セパレータ 4、正極 5、セパレータ 4 の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。
- [0087] 負極タブ 18 は、その一端が負極集電体 3a に接続され、他端が矩形蓋体 12 に負極バスケットを介して固定された負極端子 20 に接続されている。正極タブ 17 は、その一端が正極集電体 5a に接続され、他端が矩形蓋体 12 に固定された正極端子 19 に接続されている。
- [0088] 非水電解液は、例えば矩形状外装材 11 の開口部から注入されて、矩形状外装材 11 内に收容されている。矩形状外装材 11 は、その開口部に矩形蓋体 12 をヒートシールすることにより、捲回電極群 13 及び非水電解液が封止されている。
- [0089] 負極タブは、例えばリチウムイオン金属に対する電位が 1.0 V 以上 3.0 V 以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料を用いることができる。具体的には、アルミニウム又は Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si 等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。負極タブは、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料であることが好ましい。
- [0090] 正極タブは、リチウムイオン金属に対する電位が 3.0 V 以上 4.25 V 以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料を用いることができる。具体的には、アルミニウム又は Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si 等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。正極タブは、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料であることが好ましい。
- [0091] 以上説明した実施形態によれば、負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を用いることにより、安全性に優れ且つエネルギー密度の大きい非水電解質二次電池を提供できる。
- [0092] (第 2 の実施形態)
- 本発明の第 2 の実施形態に係る電池パックは、第 1 の実施形態に係る非水

電解質電池を単電池として一以上備える。複数の単電池を備える場合は、電氣的に直列もしくは並列に接続されており、組電池を構成している。

[0093] 第2の実施形態に係る電池パックの一例について、図4および図5を参照して説明する。

[0094] 図4は、第2の実施形態に係る電池パックの分解斜視図である。

図4に示すように、複数個（例えば8個）の平板状の単電池41が厚さ方向に積層されており、直方体状を為す電池積層体40、つまり組電池が形成されている。各単電池41は、上述したように、正極および負極夫々に接続された正極端子33および負極端子34が外装材の外部に引き出されている。正極端子33および負極端子34が突出する側面に対しては、プリント配線基板32が配置される。

[0095] 正極端子33は正極側配線35を介して正極側コネクタ36に電氣的に接続される。負極端子34は負極側配線37を介して、負極側コネクタ38に電氣的に接続される。

[0096] 単電池41の積層体40は、粘着テープ39によって固定される。積層体40について、正極端子33および負極端子34が突出する側面以外の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート31が配置される。正極端子33および負極端子34が突出する側面とプリント配線基板32との間には、ゴムもしくは樹脂からなるブロック状の保護ブロック42が配置される。

[0097] この積層体40は、各保護シート31、保護ブロック42およびプリント配線基板32と共に収納容器43に収納される。収納容器43の上面には、蓋44が取り付けられる。

[0098] 以下、各構成について詳細に説明する。

[0099] プリント配線基板32には、図5に示すように、サーミスタ45、保護回路46および外部機器への通電用の端子47が搭載されている。

[0100] サーミスタ45は、単電池41の温度を検知するためのもので、検知信号は保護回路46に送信される。

[0101] 保護回路46は、図5に示すように、所定の条件で保護回路46と外部機

器への通電用端子 4 7 との間の配線 4 8 a, 4 8 b を遮断できる。所定の条件とは、例えば、サーミスタ 4 5 の検出温度が所定温度以上になったとき、単電池 4 1 の過充電、過放電、過電流等を検知したとき等である。この検知方法は、個々の単電池 4 1 もしくは単電池全体について行われる。個々の単電池 4 1 を検知する場合、電池電圧を検知してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検知してもよい。後者の場合、個々の単電池 4 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 5 の場合、保護回路 4 6 は、電池電圧監視回路部を備えている。単電池 4 1 それぞれが配線 4 9 を通して電池電圧監視回路部と接続されている。このような構成によると、単電池 4 1 それぞれの電池電圧を保護回路 4 6 により検出することが可能である。

[0102] 粘着テープ 3 9 に代えて、熱収縮テープを用いても良い。この場合、積層体 4 0 の両側面に保護シート 3 1 を配置させ、熱収縮チューブを周回させた後、該熱収縮チューブを熱収縮させて積層体 4 0 を結束させる。

[0103] なお、図 4 に示した単電池 4 1 は直列に接続されているが、電池パックの容量を増大させるためには並列に接続しても良い。無論、組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。

[0104] (第 3 の実施の形態)

第 3 の実施形態に係る自動車は、第 2 の実施形態に係る電池パックを備える。ここでいう自動車としては、二輪～四輪のハイブリッド電気自動車、二輪～四輪の電気自動車、アシスト自転車などが挙げられる。

[0105] 図 6 ～ 8 は、内燃機関と電池駆動の電動機とを組み合わせる走行動力源としたハイブリッドタイプの自動車を示している。自動車の駆動力には、その走行条件に応じ、広範囲な回転数及びトルクの動力源が必要となる。一般的に内燃機関は理想的なエネルギー効率を示すトルク・回転数が限られているため、それ以外の運転条件ではエネルギー効率が低下する。ハイブリッドタイプの自動車は、内燃機関を最適条件で稼働させて発電すると共に、車輪を高効率な電動機にて駆動することによって、あるいは内燃機関と電動機の動

力を合わせて駆動したりすることによって、自動車全体のエネルギー効率を向上できるという特徴を有する。また、減速時に車両のもつ運動エネルギーを電力として回生することによって、通常の内燃機関単独走行の自動車に比較して、単位燃料当りの走行距離を飛躍的に増大させることができる。

[0106] ハイブリッド自動車は、内燃機関と電動機の組み合わせ方によって、大きく3つに分類することができる。

[0107] 図6には、一般にシリーズハイブリッド自動車と呼ばれるハイブリッド自動車50が示されている。内燃機関51の動力を一旦すべて発電機52で電力に変換し、この電力をインバータ53を通じて電池パック54に蓄える。電池パック54には本発明の第2の実施形態に係る電池パックが使用される。電池パック54の電力はインバータ53を通じて電動機55に供給され、電動機55により車輪56が駆動する。電気自動車に発電機が複合されたようなシステムである。内燃機関は高効率な条件で運転でき、電力回生も可能である。その反面、車輪の駆動は電動機のみによって行われるため、高出力な電動機が必要となる。また、電池パックも比較的大容量のものが必要となる。電池パックの定格容量は、5～50Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は10～20Ahである。ここで、定格容量とは、0.2Cレートで放電した時の容量を意味する。

[0108] 図7には、パラレルハイブリッド自動車と呼ばれるハイブリッド自動車57が示されている。付番58は、発電機を兼ねた電動機を示す。内燃機関51は主に車輪56を駆動し、場合によりその動力の一部を発電機58で電力に変換し、その電力で電池パック54が充電される。負荷が重くなる発進や加速時には電動機58により駆動力を補助する。通常の自動車がベースになっており、内燃機関51の負荷変動を少なくして高効率化を図り、電力回生なども合わせて行うシステムである。車輪56の駆動は主に内燃機関51によって行うため、電動機58の出力は必要な補助の割合によって任意に決定することができる。比較的小さな電動機58及び電池パック54を用いてもシステムを構成することができる。電池パックの定格容量は、1～20Ah

の範囲にすることができる。より好ましい範囲は5～10Ahである。

[0109] 図8には、シリーズ・パラレルハイブリッド車と呼ばれるハイブリッド自動車59が示されている。シリーズとパラレルの両方を組み合わせた方式である。動力分割機構60は、内燃機関51の出力を、発電用と車輪駆動用とに分割する。パラレル方式よりもきめ細かくエンジンの負荷制御を行い、エネルギー効率を高めることができる。

[0110] 電池パックの定格容量は、1～20Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は5～10Ahである。

[0111] 上述した図6～図8に示すようなハイブリッド自動車に搭載される電池パックの公称電圧は、200～600Vの範囲にすることが望ましい。

[0112] 電池パック54は、一般に外気温度変化の影響を受けにくく、衝突時などに衝撃を受けにくい場所に配置されるのが好ましい。例えば図9に示すようなセダンタイプの自動車では、後部座席61後方のトランクルーム62内などに配置することができる。また、座席61の下や後ろに配置することができる。電池重量が大きい場合には、車両全体を低重心化するため、座席の下や床下などに配置するのが好ましい。

実施例

[0113] 以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

[0114] (実施例1)

<正極の作製>

正極活物質として LiNiO_2 （初回充電時リチウム放出容量：215mAh/g、初回放電時リチウム吸蔵容量180mAh/g）、導電剤としてグラファイト及びアセチレンブラック、結着剤としてPVdFを用いた。

88質量部の LiNiO_2 、3質量部のグラファイト、4質量部のアセチレンブラック及び5質量部のPVdFを、N-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔（集電体）の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより成型し、片面の厚さが28 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された正極を

作製した。

[0115] <負極の作製>

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （初回充電時リチウム吸蔵容量：160 mA h/g、初回放電時リチウム放出容量：152 mA h/g）と FePO_4 （リチウム吸蔵容量：189 mA h/g）、導電剤としてグラファイト、結着剤としてPVdFを用いた。 FePO_4 は、 FePO_4 の質量に対して3%のカーボンを担持させた。

[0116] 84質量部の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、8質量部の FePO_4 、3質量部のグラファイト、及び5質量部のPVdFを、N-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔（集電体）の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより成型し、片面の厚さが35 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した。

[0117] <非水電解質の調製>

エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と γ -ブチロラクトン（GBL）とを体積比で1：1：4の割合で混合して混合溶媒とした。この混合溶媒に2 Mの LiBF_4 を混合して非水電解質を調製した。

[0118] <電池の組み立て>

厚さ0.3 mmのアルミニウム製の有底矩形状筒体の容器と、正極端子が挿着されるとともに負極端子が絶縁性の樹脂を介してかしめにより挿着されたアルミニウム製の蓋体を用意した。非水電解質をポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータに含浸した後、このセパレータで正極の両面を覆い、負極をセパレータを介して正極と対向するように重ねて渦巻状に捲回し、正極及び負極からそれぞれ延出したリードタブを有する渦巻状の電極群を作製した。この電極群をプレスして扁平状に成形した。扁平状に成形した電極群の正極リードタブを蓋体の正極端子の一端に接続し、負極リードタブを負極端子の一端に接続し、電極群を蓋体と共に容器の開口部を通してその内部に挿入し、蓋体を容器の開口部に溶接した。これらの工程により、前述し

た図2に示す構造を有し、厚さ3.0mm、幅35mm、高さ62mmの薄型非水電解質二次電池を製造した。

[0119] このように製造された非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta=0.095$ であり、 $(ay-bx)/bz=0.114$ であり、上記式(5)の関係を満たす。

[0120] (実施例2)

正極活物質に $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ （初回充電時リチウム放出容量：209mAh/g、初回放電時リチウム吸蔵容量175mAh/g）を用いた以外は、実施例1と同様な方法により電池を作製した。

[0121] この実施例2の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta=0.095$ であり、 $(ay-bx)/bz=0.114$ であり、上記式(5)式を満たす。

[0122] (実施例3)

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （初回充電時リチウム吸蔵容量：160mAh/g、初回放電時リチウム放出容量：152mAh/g）と CoPO_4 （リチウム吸蔵容量：185mAh/g）、導電剤としてグラファイト、結着剤としてPVdFを用いた。 CoPO_4 は、 CoPO_4 の質量に対して3%のカーボンを担持させた。

[0123] 84質量部の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、8質量部の CoPO_4 、3質量部のグラファイト、及び5質量部のPVdFを、N-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔（集電体）の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより成型し、片面の厚さが35 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した以外は実施例1と同様の電池を作製した。

[0124] この実施例3の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta=0.095$ であり、 $(ay-bx)/bz=0.117$ であり、上記式(5)式を満たす。

[0125] (実施例4)

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （初回充電時リチウム吸蔵容量：160mAh/g、初回放電時リチウム放出容量：152mAh/g）と $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$

PO_4 （リチウム吸蔵容量：189mAh/g）、導電剤としてグラファイト、結着剤としてPVdFを用いた。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ は、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ の質量に対して3%のカーボンを担当させた。

[0126] 84質量部の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、8質量部の $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、3質量部のグラファイト、及び5質量部のPVdFを、N-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔（集電体）の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより成型し、片面の厚さが35 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した以外は実施例1と同様の電池を作製した。

[0127] この実施例4の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta=0.095$ であり、 $(ay-bx)/bz=0.114$ であり、上記式（5）式を満たす。

[0128] （実施例5）

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （初回充電時リチウム吸蔵容量：160mAh/g、初回放電時リチウム放出容量：152mAh/g） MnPO_4 （リチウム吸蔵容量：190mAh/g）、導電剤としてグラファイト、結着剤としてPVdFを用いた。 MnPO_4 は、 MnPO_4 の質量に対して3%のカーボンを担当させた。

[0129] 84質量部の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、8質量部の MnPO_4 、3質量部のグラファイト、及び5質量部のPVdFを、N-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔（集電体）の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることにより成型し、片面の厚さが35 μm の活物質含有層が集電体の両面に形成された負極を作製した以外は実施例1と同様の電池を作製した。

[0130] この実施例5の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta=0.095$ であり、 $(ay-bx)/bz=0.113$ であり、上記式（5）式を満たす。

[0131] （実施例6）

正極活物質に $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （初回充電時リチウム放出容量：207mAh/g、初回放電時リチウム吸蔵容量173mAh/g）を用い

た以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を作製した。

[0132] この実施例 6 の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta = 0.095$ であり、 $(ay - bx)/bz = 0.116$ であり、上記式 (5) 式を満たす。

[0133] (実施例 7)

正極活物質に $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ (初回充電時リチウム放出容量 : 210mAh/g 、初回放電時リチウム吸蔵容量 176mAh/g) を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を作製した。

[0134] この実施例 7 の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta = 0.095$ であり、 $(ay - bx)/bz = 0.113$ であり、上記式 (5) 式を満たす。

[0135] (実施例 8)

正極活物質に $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (初回充電時リチウム放出容量 : 211mAh/g 、初回放電時リチウム吸蔵容量 178mAh/g) を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を作製した。

[0136] この実施例 8 の非水電解質二次電池は、 $\gamma/\beta = 0.095$ であり、 $(ay - bx)/bz = 0.107$ であり、上記式 (5) 式を満たす。

[0137] (比較例 1)

負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用い、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を 89 質量部、グラファイトを 6 質量部及び PVdF を 5 質量部の組成の負極を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を作製した。

[0138] (比較例 2)

負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用い、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を 89 質量部、グラファイトを 6 質量部及び PVdF を 5 質量部の組成の負極を用いた以外は、実施例 2 と同様な方法により電池を作製した。

[0139] (比較例 3)

負極活物質に MCF (メソフェーズカーボンピッチファイバー) を用い、 MCF を 75 質量部、グラファイトを 20 質量部及び PVdF を 5 質量部の組成の負極を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法により電池を作製した。

[0140] 得られた実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3 の薄型非水電解質二次電池について

て、以下の方法により電池の質量エネルギー密度を測定した。また、満充電状態での釘刺しによる外部短絡試験を行った。その結果を下記表 1 に示す。

[0141] 電池の質量エネルギー密度は、 $1/20\text{C}$ レートで電池電圧が 2.8V （実施例 1～8 及び比較例 1, 2）又は 4.2V （比較例 3）に達するまで充電を行ったあとに、 $1/20\text{C}$ レートで電池電圧が 1.5V （実施例 1～8 及び比較例 1, 2）又は 3V （比較例 3）に達するまで放電したときの、放電時に得られた放電量 $[\text{Wh}]$ を電池質量 $[\text{g}]$ で除すことによって求めた。また、外部短絡試験では、矩形状外装材の表面のうち、図 2 で×印（30）を付した部分において温度を測定した。

[表1]

	重量エネルギー密度 $[\text{W/kg}]$	外部短絡試験結果
実施例 1	104	発熱のみ(最大 85°C)
実施例 2	104	発熱のみ(最大 80°C)
実施例 3	104	発熱のみ(最大 85°C)
実施例 4	104	発熱のみ(最大 86°C)
実施例 5	104	発熱のみ(最大 85°C)
実施例 6	104	発熱のみ(最大 78°C)
実施例 7	103	発熱のみ(最大 81°C)
実施例 8	104	発熱のみ(最大 86°C)
比較例 1	100	発熱のみ(最大 86°C)
比較例 2	101	発熱のみ(最大 82°C)
比較例 3	140	発熱および電解液揮発による電池膨れ(最大 190°C)

[0142] 前記表 1 から明らかなように、リチウムニッケル複合酸化物を活物質として含む正極層を有する正極とリチウムチタン複合酸化物と共にリチウム含有リン酸化物を活物質として含む負極層を有する負極を備えた実施例 1～8 の非水電解質二次電池は、前記正極とリチウムチタン複合酸化物のみを活物質として含む負極層を有する負極を備えた比較例 1～2 の二次電池に比べて質量エネルギー密度が高い。

[0143] また、外部短絡試験においても、実施例 1～8 の非水電解質二次電池は、

リチウムチタン複合酸化物のみを活物質として含む負極層を有する負極を備えた比較例 1 ～ 2 よりも最大温度が低く、負極活物質にリチウム含有リン酸化合物を添加することによって、電池の安全性に影響を与えないことが示された。

[0144] リチウムニッケル複合酸化物を活物質として含む正極層を有する正極と M C F を活物質として含む負極層を有する負極を備えた比較例 3 の非水電解質二次電池は、質量エネルギー密度は大きいものの、外部短絡試験では発熱が大きく電解液の揮発による電池膨れが確認され、安全性が低いことが示された。

[0145] なお、前述した実施例においては薄型非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、円筒形非水電解質二次電池、角型非水電解質二次電池等にも同様に適用できる。また、電池容器内に収納される電極群は、渦巻形に限らず、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

[0146] 本発明は、前述した実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

符号の説明

[0147] 2…外装材、3…負極、4…セパレータ、5…正極、11…矩形状外装材、12…矩形蓋体、13…捲回電極群、17…正極タブ、18…負極タブ、19…正極端子、20…負極端子、21…負極ガスケット、30…温度測定点、31…保護シート、32…プリント配線基板、33…正極端子、34…負極端子、35…正極側配線、36…正極側コネクタ、37…負極側配線、38…負極側コネクタ、39…粘着テープ、40…電池積層体、41…単電池、42…保護ブロック、43…収納容器、44…蓋、45…サー

ミスタ、４６…保護回路、４７…通電用端子、４８ a, ４８ b, ４９…配線、５０, ５７, ５９…ハイブリッド自動車、５１, ６４…内燃機関、５２…発電機、５３…インバータ、５４…電池パック、５５, ６５…電動機、５６, ６６…車輪、５８…発電機を兼ねた電動機、６０…動力分割機構、６１…後部座席、６２…トランクルーム。

請求の範囲

[請求項1] リチウムニッケル複合酸化物を含む正極と、リチウムチタン複合酸化物及びリチウム含有リン酸化物を含む負極と、非水電解質とを含み、下式(1)～(5)を満たす非水電解質二次電池：

$$b/a < y/x \quad (1)$$

$$75 \leq b/a \leq 90 \quad (2)$$

$$90 \leq y/x < 100 \quad (3)$$

$$x < z \quad (4)$$

$$0 < \gamma/\beta \leq (ay - bx)/bz \quad (5)$$

ここにおいて、

aは、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回充電時のリチウム放出容量 [mAh/g] であり、

bは、前記リチウムニッケル複合酸化物の初回放電時のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

xは、前記リチウムチタン複合酸化物の初回充電時のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

yは、前記リチウムチタン複合酸化物の初回放電時のリチウム放出容量 [mAh/g] であり、

zは、前記リチウム含有リン酸化物のリチウム吸蔵容量 [mAh/g] であり、

β は、前記リチウムチタン複合酸化物の質量 [g] であり、

γ は、前記リチウム含有リン酸化物の質量 [g] である。

[請求項2] 前記リチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 3$) で表されるスピネル構造を有するチタン酸リチウムである、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記リチウム含有リン酸化物は、 Li_sFePO_4 ($0 < s \leq 1.15$)、 $\text{Li}_s\text{Fe}_{1-t}\text{Mn}_t\text{PO}_4$ ($0 < s \leq 1.15$ 、 $0 \leq t \leq 1$) 及び Li_sCoPO_4 ($0 < s \leq 1.15$) から選択される、オリビン構

造を有する酸化物を含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記リチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 3$) で表されるスピネル構造を有するチタン酸リチウムであり、且つ、前記リチウム含有リン酸化物は、 Li_sFePO_4 ($0 < s \leq 1.15$)、 $\text{Li}_s\text{Fe}_{1-t}\text{Mn}_t\text{PO}_4$ ($0 < s \leq 1.15$ 、 $0 \leq t \leq 1$) 及び Li_sCoPO_4 ($0 < s \leq 1.15$) から選択される、オリビン構造を有する酸化物を含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

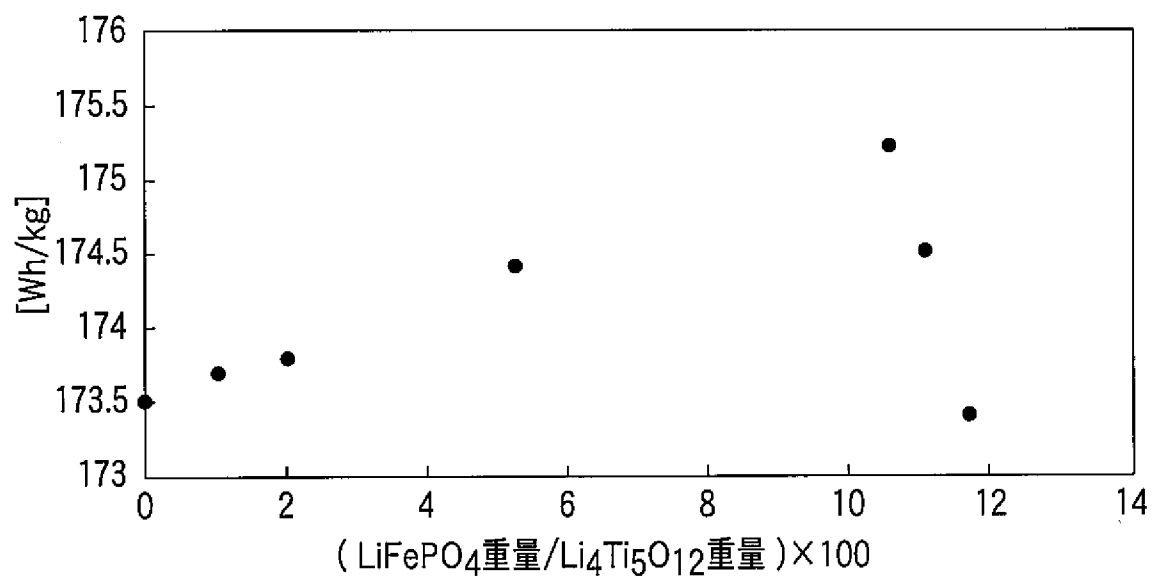
[請求項5] 前記非水電解質は、プロピレンカーボネートを含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項6] 前記負極は、前記リチウム含有リン酸化物に担持されるカーボンをさらに含む、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

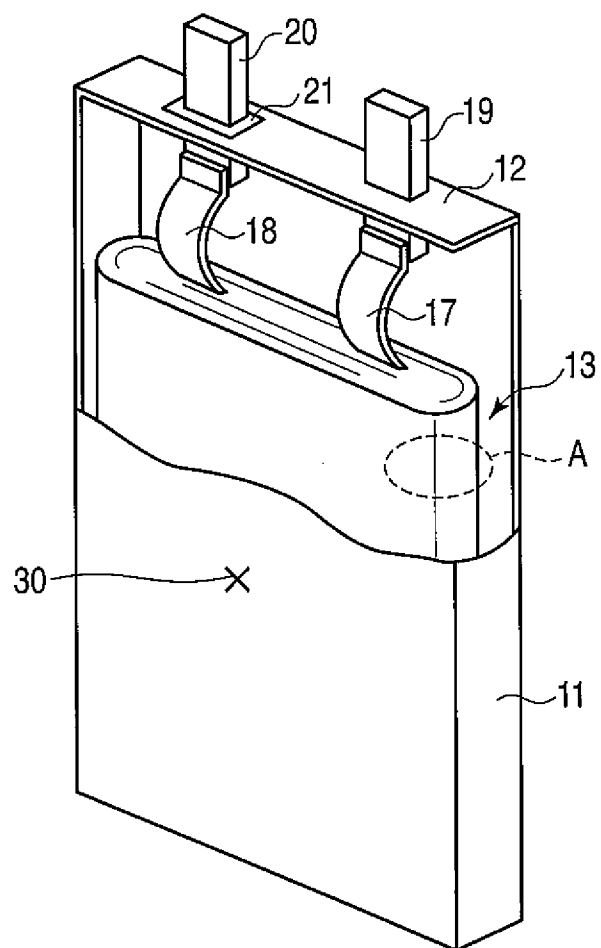
[請求項7] 請求項 1 に記載の非水電解質二次電池を一以上具備することを特徴とする電池パック。

[請求項8] 請求項 7 に記載の電池パックを具備することを特徴とする自動車。

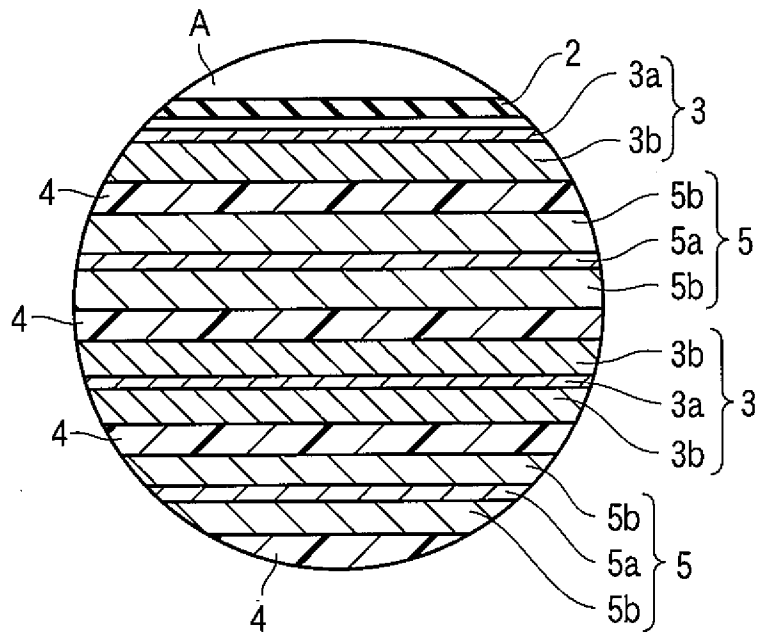
[図1]



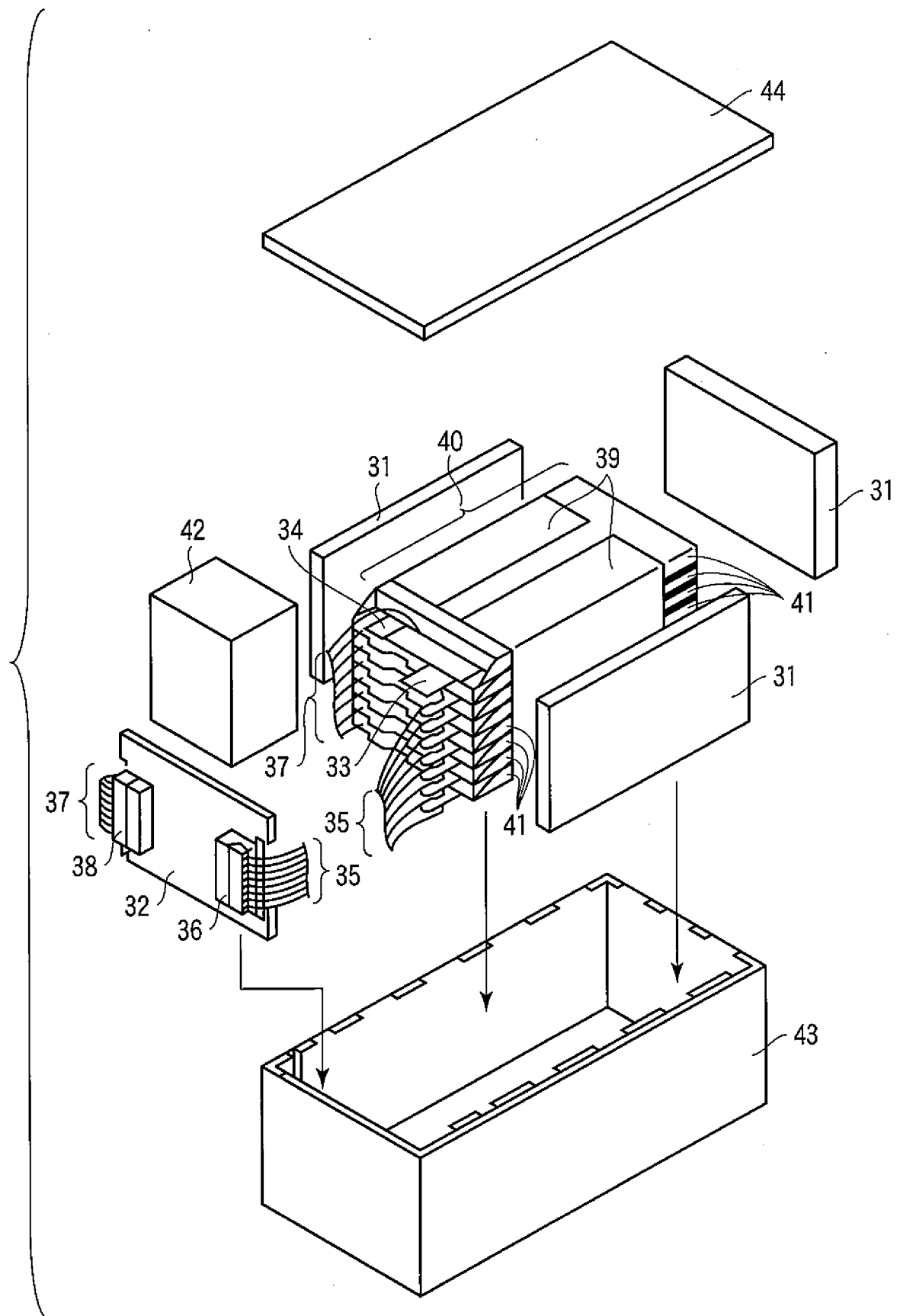
[図2]



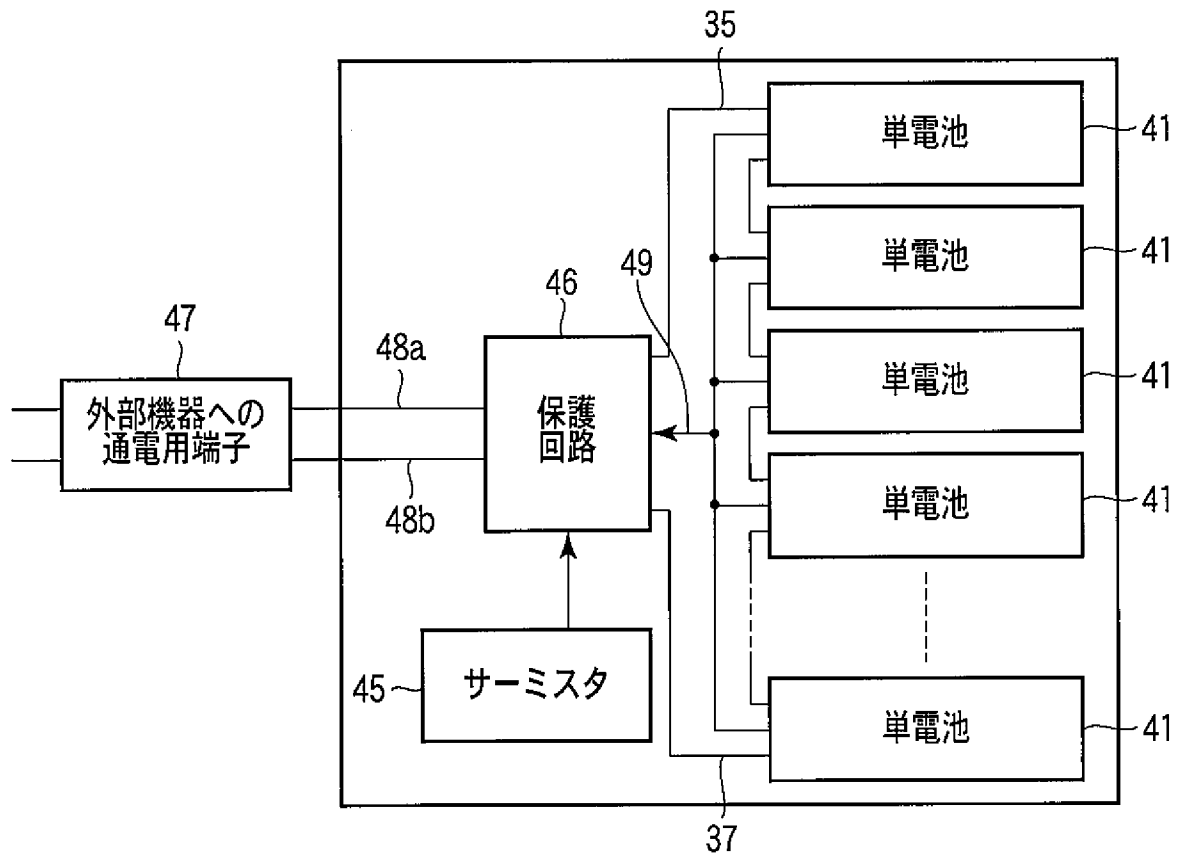
[図3]



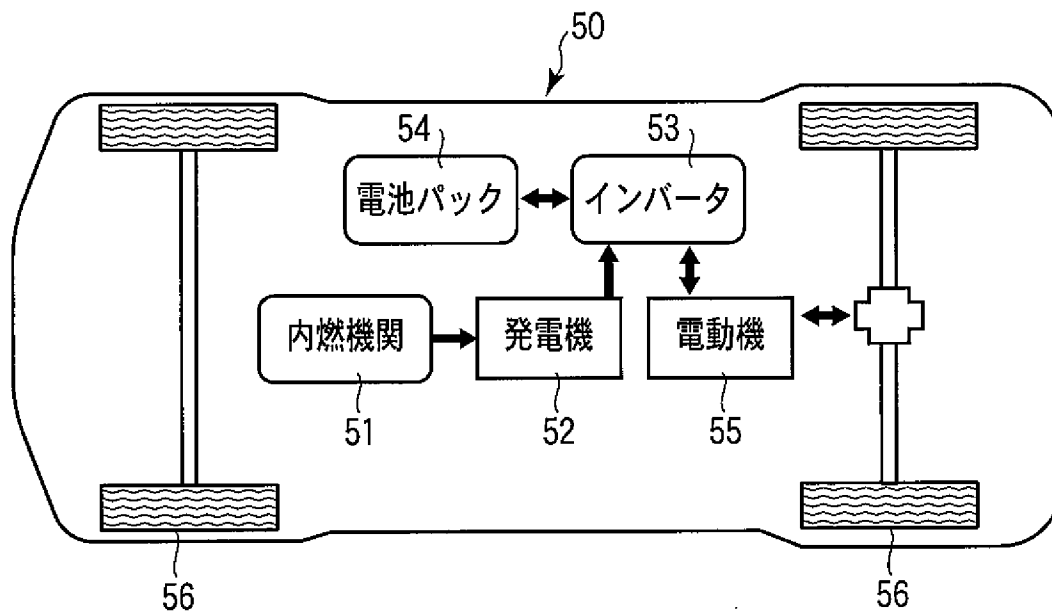
[図4]



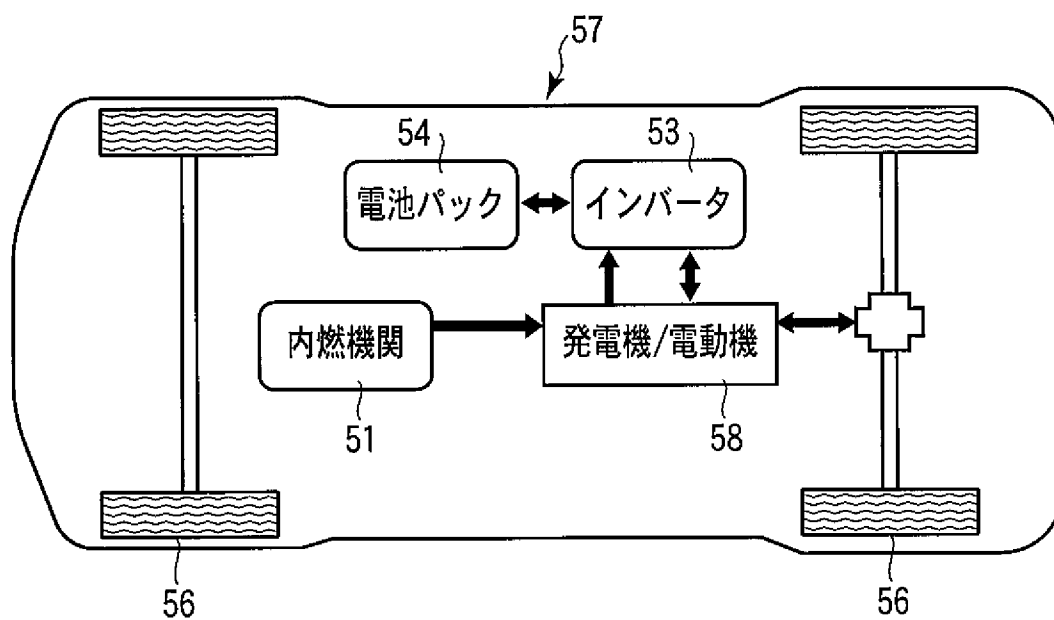
[図5]



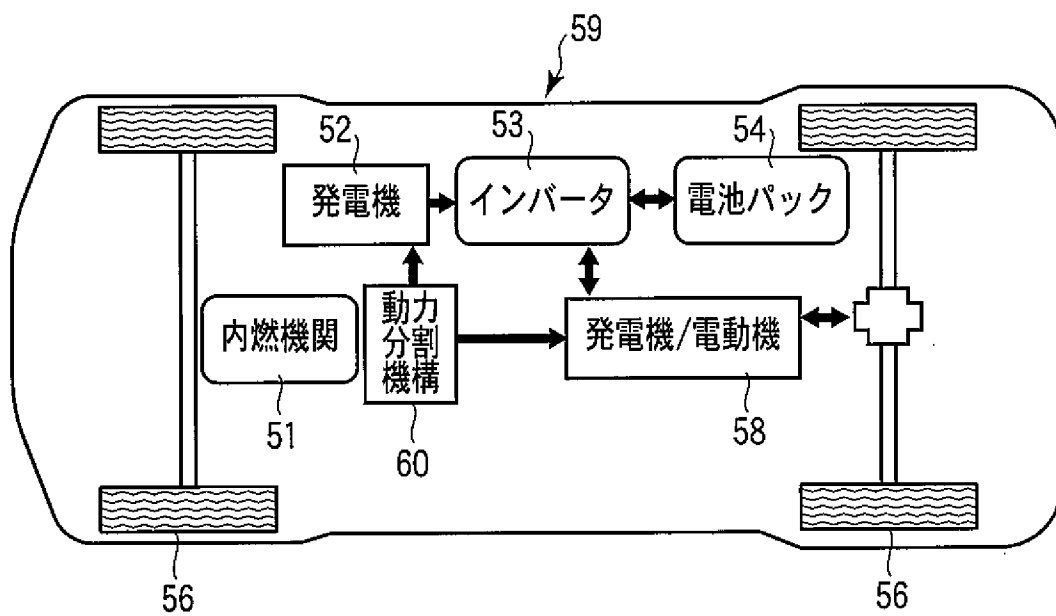
[図6]



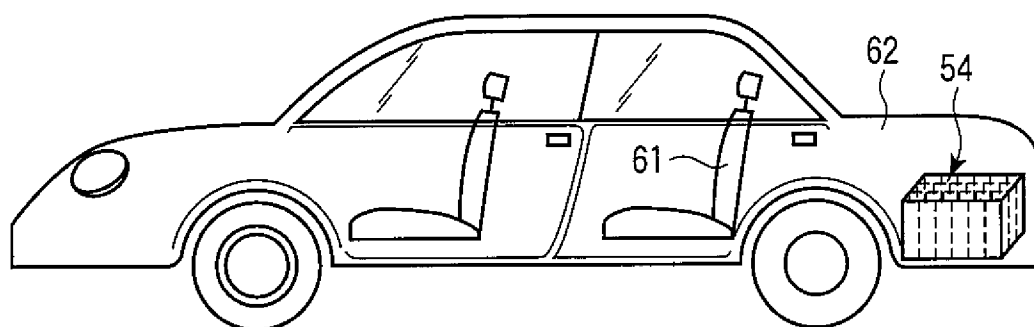
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0525, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/58, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-243612 A (Toshiba Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims 7 to 10 & US 2008/241689 A1 & KR 10-2008/87718 A & CN 101276937 A	1-8
A	JP 2006-66341 A (Toshiba Corp.), 09 March 2006 (09.03.2006), claim 6 & US 2006/46155 A1 & KR 10-2006/50745 A & CN 1744368 A	1-8
A	JP 2005-135775 A (Yuasa Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims 2, 3 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 May, 2010 (06.05.10)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051518

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-91326 A (GS Yuasa Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 8, 9 & WO 2008/29899 A1 & CN 101512823 A	1-8
P, A	JP 2010-9898 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0525 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/485 (2010.01) i, H01M4/58 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/0525, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/58, H01M10/0569			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2008-243612 A (株式会社東芝) 2008. 10. 09, 請求項 7 - 1 0 & US 2008/241689 A1 & KR 10-2008/87718 A & CN 101276937 A	1-8	
A	JP 2006-66341 A (株式会社東芝) 2006. 03. 09, 請求項 6 & US 2006/46155 A1 & KR 10-2006/50745 A & CN 1744368 A	1-8	
A	JP 2005-135775 A (株式会社ユアサコーポレーション) 2005. 05. 26, 請求項 2, 3 (ファミリーなし)	1-8	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 6 . 0 5 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 8 . 0 5 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 結城 佐織 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 3 1 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-91326 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2008.04.17, 請求項 8, 9 & WO 2008/29899 A1 & CN 101512823 A	1-8
P, A	JP 2010-9898 A (日立マクセル株式会社) 2010.01.14, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-8