

(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2007-273154

(P2007-273154A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H O 1 M 10/40 (2006.01)</i>	H O 1 M 10/40 Z H V Z	5 H O 1 1
<i>H O 1 M 4/58 (2006.01)</i>	H O 1 M 4/58	5 H O 1 7
<i>H O 1 M 4/02 (2006.01)</i>	H O 1 M 4/02 C	5 H O 2 9
<i>H O 1 M 4/66 (2006.01)</i>	H O 1 M 4/02 D	5 H O 4 3
<i>H O 1 M 2/02 (2006.01)</i>	H O 1 M 4/66 A	5 H O 5 0
審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-95019 (P2006-95019)

(22) 出願日 平成18年3月30日 (2006. 3. 30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦

(74) 代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74) 代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74) 代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74) 代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74) 代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池、電池パック及び自動車

(57) 【要約】

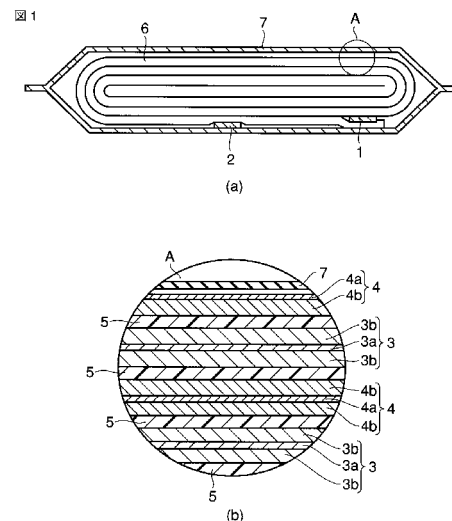
【課題】 60 のような高温でのサイクル特性が改善された非水電解質電池と、この非水電解質電池を備えた電池パック及び自動車を提供する。

【解決手段】 外装材7と、前記外装材7内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極3と、前記外装材7内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極4と、前記外装材7内に充填された非水電解質とを具備し、前記正極3及び前記負極4が下記(1)式を満たすことを特徴とする非水電解質電池。

$$1.25 \times (1)$$

但し、Xは (B/A) で表される実電気容量比で、Aは前記正極3の面積 1 cm^2 当りの25での実電気容量(mAh)で、Bは前記負極4の面積 1 cm^2 当りの25での実電気容量(mAh)である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外装材と、
 前記外装材内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、
 前記外装材内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
 前記外装材内に充填された非水電解質と
 を具備し、前記正極及び前記負極が下記(1)式を満たすことを特徴とする非水電解質電池。

$$1.25 \leq X \leq 1 \quad (1)$$

但し、Xは (B/A) で表される実電気容量比で、Aは前記正極の面積 1 cm^2 当りの25mAhでの実電気容量(mAh)で、Bは前記負極の面積 1 cm^2 当りの25mAhでの実電気容量(mAh)である。 10

【請求項 2】

前記正極は、温度上昇に伴う実電気容量の増加幅が、前記負極に比して小であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記実電気容量比Xは $1.25 \leq X \leq 2$ を満たすことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

前記実電気容量比Xは $1.25 \leq X \leq 1.5$ を満たすことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質電池。 20

【請求項 5】

前記層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種類からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

前記層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物は、組成式 $\text{Li}_y\text{M1}_{z1}\text{M2}_{z2}\text{O}_2$ (M1はCo、NiおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、M2はFe、Al、B、GaおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 < y \leq 1.2$ 、 $0.98 \leq z1 + z2 \leq 1.2$ 、 $0 \leq z2 < 0.2$)で表され、 30

前記M1およびM2の総量に対する前記Niの量の比が0.0以上0.85以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の非水電解質電池。

【請求項 7】

前記スピネル型リチウムチタン複合酸化物は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項記載の非水電解質電池。

【請求項 8】

前記負極は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有するアルミニウムまたは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒径を有するアルミニウム合金から形成された負極集電体を具備することを特徴とする請求項1～7いずれか1項記載の非水電解質電池。 40

【請求項 9】

前記非水電解質は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよび γ -ブチロラクトンからなる群から選択される少なくとも2種の溶媒を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項記載の非水電解質電池。

【請求項 10】

前記外装材は、厚さ 0.5 mm 以下のラミネートフィルムから形成されていることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項記載の非水電解質電池。

【請求項 11】

セパレータをさらに備え、前記正極と前記負極がその間に前記セパレータを介在させて交互に積層された積層構造を有することを特徴とする請求項1～10いずれか1項記載の 50

非水電解質電池。

【請求項 1 2】

前記セパレータは帯状で、九十九に折り重ねられており、折り重なった部分の間に前記正極と前記負極が交互に挿入された積層構造であることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 1 3】

前記正極と電氣的に接続されており、その先端が前記外装材の外部に引き出された正極端子と、前記負極と電氣的に接続されており、その先端が前記外装材の外部に引き出された負極端子とを備え、前記正極端子の引き出し方向に対して前記負極端子の引き出し方向が反対向きであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 いずれか 1 項記載の非水電解質電池。

10

【請求項 1 4】

複数の非水電解質電池を具備する電池パックであって、
前記非水電解質電池は、それぞれ、
外装材と、
前記外装材内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、
前記外装材内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
前記外装材内に充填された非水電解質と
を具備し、前記正極及び前記負極が下記 (1) 式を満たすことを特徴とする電池パック。

$$1.25 \leq X \leq 1 \quad (1)$$

但し、X は (B/A) で表される実電気容量比で、A は前記正極の面積 1 cm^2 当りの 25 での実電気容量 (mAh) で、B は前記負極の面積 1 cm^2 当りの 25 での実電気容量 (mAh) である。

20

【請求項 1 5】

前記実電気容量比 X は $1.25 \leq X \leq 2$ を満たすことを特徴とする請求項 1 4 記載の電池パック。

【請求項 1 6】

前記実電気容量比 X は $1.25 \leq X \leq 1.5$ を満たすことを特徴とする請求項 1 4 記載の電池パック。

【請求項 1 7】

前記層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種類からなることを特徴とする請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか一項記載の電池パック。

30

【請求項 1 8】

前記層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物は、組成式 $\text{Li}_y\text{M1}_{z1}\text{M2}_{z2}\text{O}_2$ (M1 は Co、Ni および Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、M2 は Fe、Al、B、Ga および Nb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $0 < y \leq 1.2$ 、 $0.98 \leq z1 + z2 \leq 1.2$ 、 $0 \leq z2 < 0.2$) で表され、

前記 M1 および M2 の総量に対する前記 Ni の量の比が 0.3 以上 0.85 以下であることを特徴とする請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか一項記載の電池パック。

40

【請求項 1 9】

前記複数の非水電解質電池それぞれの電圧を検知する保護回路を具備することを特徴とする請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれか一項記載の電池パック。

【請求項 2 0】

請求項 1 4 ~ 1 9 いずれか 1 項記載の電池パックを具備することを特徴とする自動車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池と、この非水電解質電池を備えた電池パック及び自動車に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

Liイオンが負極と正極とを移動することにより充放電が行われる非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究開発が進められている。非水電解質電池には、その用途により様々な特性が望まれる。例えば、ハイブリッド電気自動車等の車載用や電子機器の非常用では、高温環境下におけるサイクル特性が望まれる。

【0003】

現在、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質として炭素質物を用いる非水電解質電池が一般的である。

【0004】

近年、炭素質物に代わる負極活物質として、Li吸蔵放出電位が1.0Vよりも貴となるリチウムチタン複合酸化物を用いた非水電解質電池が実用化された。リチウムチタン複合酸化物は、充放電に伴う体積変化が少ないため、サイクル特性に優れる。

【0005】

中でも、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物（組成式 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ （ $0 < x < 3$ ））は、特にサイクル特性に優れ、有望である。例えば特許文献1には、チタン酸リチウムを負極材料に用いたリチウムイオン電池が記載されている。その他のリチウムチタン複合酸化物としては、組成式が $Li_2Ti_3O_7$ で表されるラムステライド型リチウムチタン酸化物等が挙げられる（特許文献2参照）。

【0006】

一方、特許文献3は、スピネル型リチウムチタン酸化物を主体とする負極と、スピネル型リチウムチタン酸化物より高い電位を有する正極とを備えた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。この特許文献3には、正極に対する負極の電気容量比を1.1, 1.2と大きくすると、放電末期に正極電位が0V近辺にまで大きく降下して正極特性が劣化し、容量劣化に至ることが開示されている。

【0007】

特許文献4は、集電体の一方の面に正極活物質層が形成され、他方の面に負極活物質層が形成されてなるバイポーラ電極が、電解質層を挟んで積層されてなるバイポーラ電池に関する。この特許文献4では、正極活物質層または負極活物質層の一方に、充電容量に達すると到達前の電圧変化率より大きく電圧が変化する特性を有する変化電極活物質を用い、他方に、変化電極活物質の充電容量に到達しても到達前の電圧変化率と略変わらない不変電極活物質とを用いる。これにより、バイポーラ電池に、充電容量に達すると到達前の電圧変化率より大きく電圧が変化するという特性を持たせ、組電池の過充電を防止している。特許文献4の実施例1には、変化電極としてスピネルマンガン酸リチウムを含む正極活物質層を使用し、不変電極としてチタン酸リチウムを含む負極活物質層を使用し、負極活物質層（不変電極）の充電容量を正極活物質層（変化電極）の充電容量の120%とすることにより、バイポーラ電池の充電末期の電圧変化を大きくすることが開示されている。また、特許文献4の実施例2には、前記正極活物質層の充電容量を前記負極活物質層の充電容量の120%にすることで、前記負極活物質層を変化電極に変更可能であることが示されている。さらに、特許文献4では、正極活物質として $LiFePO_4$ が使用可能であることも記載されている。

【特許文献1】特開平9-199179号公報

【特許文献2】特開2000-12090号公報

【特許文献3】特開平10-69922号公報

【特許文献4】特開2004-171955号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、60℃のような高温でのサイクル特性が改善された非水電解質電池と、この非水電解質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。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る非水電解質電池は、外装材と、
前記外装材内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、
前記外装材内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
前記外装材内に充填された非水電解質と
を具備し、前記正極及び前記負極が下記(1)式を満たすことを特徴とする。

【0010】

$$1.25 \times (1)$$

但し、Xは (B/A) で表される実電気容量比で、Aは前記正極の面積 1 cm^2 当りの
2.5 での実電気容量(mAh)で、Bは前記負極の面積 1 cm^2 当りの2.5 での実電
気容量(mAh)である。

10

【0011】

本発明に係る電池パックは、複数の非水電解質電池を具備する電池パックであって、
前記非水電解質電池は、それぞれ、
外装材と、
前記外装材内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、
前記外装材内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
前記外装材内に充填された非水電解質と
を具備し、前記正極及び前記負極が下記(1)式を満たすことを特徴とする。

20

【0012】

$$1.25 \times (1)$$

但し、Xは (B/A) で表される実電気容量比で、Aは前記正極の面積 1 cm^2 当りの
2.5 での実電気容量(mAh)で、Bは前記負極の面積 1 cm^2 当りの2.5 での実電
気容量(mAh)である。

【0013】

本発明に係る自動車は、複数の非水電解質電池を具備する電池パックを備え、
前記非水電解質電池は、それぞれ、
外装材と、
前記外装材内に収納され、層状結晶構造のリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、
前記外装材内に収納され、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を含む負極と、
前記外装材内に充填された非水電解質と
を具備し、前記正極及び前記負極が下記(1)式を満たすことを特徴とする。

30

【0014】

$$1.25 \times (1)$$

但し、Xは (B/A) で表される実電気容量比で、Aは前記正極の面積 1 cm^2 当りの
2.5 での実電気容量(mAh)で、Bは前記負極の面積 1 cm^2 当りの2.5 での実電
気容量(mAh)である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、60 のような高温でのサイクル特性が改善された非水電解質電池と
、この非水電解質電池を備えた電池パック及び自動車を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

発明者らは鋭意研究した結果、以下の課題を発見した。

【0017】

負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物を用い、正極活物質としてリチウム遷移金
属複合酸化物を用いた非水電解質電池を構成する。この非水電解質電池では、サイクル特
性が低く、特に高温環境下において著しく損なわれることが解った。

【0018】

50

例えば、負極活物質としてスピネル型のリチウムチタン複合酸化物を用い、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用い、負極と正極の25℃での実電気容量を同等にした非水電解質電池の場合、45℃環境下では、放電容量維持率が80%に低下するまでのサイクル数が100回にも満たなかった。

【0019】

次に、上述したサイクル特性の劣化のメカニズムについて説明する。

【0020】

高温環境下におけるサイクル特性の劣化は、負極が正極に比して、温度上昇に伴う実電気容量の増加幅が大きいことに起因する。そのため、室温環境下にて負極の実電気容量が正極の実電気容量以下であると、高温環境下にて正極および負極の実電気容量バランスが崩れ、通常の充放電サイクルであるにも拘わらず正極が過充電状態を採ってしまい、サイクル特性が著しく悪化する。 10

【0021】

サイクル特性の劣化について、図17を参照して詳細に説明する。図17は、正極電位、負極電位および電池電圧の充放電曲線の温度依存性を示したものである。

【0022】

この充放電曲線は、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を負極に、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用い、正極と負極の実電気容量を同等にして設計した非水電解質電池に係るものである。25℃、45℃および60℃の環境下において、正極電位、負極電位および電池電圧を定電流にて測定した。この場合、電池電圧1.5Vから2.8Vまでの範囲での充放電サイクルが適当となる。なお、充放電サイクルにおける電池電圧の範囲は、25℃環境下を基準に設定した。 20

【0023】

図17に示すように、負極電位の充放電曲線は、充電末期において、温度上昇に伴い実電気容量が増加する方向にシフトする。一方、正極電位の充放電曲線は、温度依存性がほとんど見られない。

【0024】

この結果、25℃環境下の実電気容量については、正極と負極とは同等である。一方、45℃および60℃環境下の実電気容量については、正極に比して負極が大となる。換言すると、25℃環境下の充放電曲線については、正極電位が急峻に上昇する前に、負極電位が急峻に降下する。一方、45℃および60℃環境下の充放電曲線については、正極電位が急峻に上昇した後に、負極電位が急峻に降下する。 30

【0025】

ここで、100%充電状態の電池電圧は一定値2.8Vを採る。このため、25℃環境下では、充電末期における電池電圧の変化は、負極電位の下降に大きく依存する、つまり負極により規制されている。一方、45℃および60℃環境下では、充電末期における電池電圧の変化は、正極電位の上昇に大きく依存する、つまり正極により規制される。

【0026】

まず、負極規制の場合について説明する。スピネル型のリチウムチタン複合酸化物を含む負極の充放電曲線は、充電末期及び放電末期の電位変化が大きい。このため、負極規制であると、充電末期の電池電圧変化が大きくなる。一方、組電池を構成する単電池それぞれが持つ容量は、多少ばらつくため、電池電圧にも単電池間でばらつきが存在する。この単電池の負極にスピネル型のリチウムチタン複合酸化物を使用すると、単電池の容量ばらつきに起因する電池電圧の差が、充電末期に拡大する。その結果、充電容量は同じであるにも拘わらず、過充電に陥る単電池が現れるため、サイクル寿命が短くなる。 40

【0027】

一方、45℃および60℃環境下では、充電末期の電池電圧変化は、正極電位の変化にほぼ依存するものの、負極電位が充電末期に上昇するため、負極電位の上昇に伴って正極電位が上昇し、過充電領域まで達する。このため、正極活物質の結晶構造の変化、電解液の酸化分解等が生じ、サイクル特性悪化の原因となる。 50

【0028】

具体的には、図17中の100%充電状態について、25℃環境下においては負極電位1.30Vで、正極電位4.10Vを採るが、45℃環境下においては負極電位1.50Vで、正極電位4.30Vを採り、60℃環境下においては負極電位1.55Vで、正極電位4.35Vを採る。

【0029】

このように温度上昇に伴い、100%充電状態における正極電位は上昇し、過充電領域まで達する。このため、正極活物質の結晶構造の変化、電解液の酸化分解等が生じ、サイクル特性悪化の原因となる。

【0030】

負極が正極に比して、温度上昇に伴う実電気容量の増加が大きい理由について説明する。

【0031】

スピネル型リチウムチタン複合酸化物は、負極活物質に用いられる炭素質物や、正極活物質に用いられるリチウムコバルト複合酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）に比べて、イオン伝導性が2桁程度低い。

【0032】

ここで、イオン伝導性は、温度上昇に伴い大となるが、比例するわけではない。すなわち、25℃～60℃の範囲において、スピネル型リチウムチタン複合酸化物が採る程度のイオン伝導性の場合、単位温度当たりのイオン伝導性上昇は大きい。一方、25℃～60℃の範囲において、炭素質物やリチウムコバルト複合酸化物が採る程度のイオン伝導性の場合、単位温度当たりのイオン伝導性上昇は小さい。

【0033】

一般に、イオン伝導性が大であると、電極自身のインピーダンスは小となる。すると、スピネル型リチウムチタン複合酸化物は、温度上昇に伴い、イオン伝導性が大きく上昇し、負極自身のインピーダンスが小となる。結果、負極の分極が小さくなり、引いては実電気容量が増加する。

【0034】

以下、本発明の各実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、重複する説明は省略する。また、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。

【0035】

（第1の実施形態）

第1の実施形態に係る非水電解質電池の一例について、図1(a)及び(b)を参照してその構造を説明する。図1(a)に、扁平型非水電解質二次電池の断面模式図を示す。図1(b)は、図1(a)のAで示した円で囲われた部分を詳細に表す部分断面模式図を示す。

【0036】

正極3には正極端子1が電氣的に接続されており、負極4には負極端子2が電氣的に接続されている。正極3と負極4とこれらの間に介在されたセパレータ5とは、扁平状の捲回電極6を構成している。正極3と負極4の間にセパレータ5が介在されることにより、負極4は正極3と空間的に離間している。この捲回電極6は、非水電解質が充填された外装材7に収納される。

【0037】

図1(a)に示すように、非水電解質が充填された外装材7内に、扁平状の捲回電極6が収納されている。捲回電極6の外周端近傍において、外側には負極端子2が電氣的に接続され、内側には正極端子1が電氣的に接続されている。図示していないが、捲回電極6は、外層から、負極4、セパレータ5、正極3、セパレータ5の順で層状に構成されている。

10

20

30

40

50

【0038】

捲回電極6の構成について、さらに詳細に説明する。図1(b)に示すように、正極3は、正極集電体3aと、正極集電体3aの片面もしくは両面に形成された正極層3bとを備える。正極端子1は、正極集電体3aから引き出されている。一方、負極4は、負極集電体4aと、負極集電体4aの片面もしくは両面に形成された負極層4bとを備える。負極端子2は、負極集電体4aから引き出されている。正極端子1と負極端子2は、外装材7の同じ辺から外部に引き出されており、正極端子1の引き出し方向と負極端子2の引き出し方向が平行になっている。

【0039】

以下、負極、正極、非水電解質、セパレータ、外装材、正極端子、負極端子について詳細に説明する。 10

【0040】

1) 負極

25 環境下において、負極の実電気容量は正極に比して大きい。正極の25 環境下での実電気容量に対する負極の25 環境下での実電気容量の比 X は 1.25 X を満たす。 X は (B/A) で表される実電気容量比である。 A は前記正極の面積 1 cm^2 当りの25 での実電気容量(mAh)で、 B は前記負極の面積 1 cm^2 当りの25 での実電気容量(mAh)である。

【0041】

正極の実電気容量とは、 0.2 C 電流、リチウム金属に対する電位が 4.25 V の定電流 - 定電圧充電を充電時間10時間で行った後、 0.2 C 電流の定電流放電を、リチウム金属に対する電位が 3.5 V に到達するまで行なったときの電気容量である。正極の25 環境下での実電気容量は、上記条件での充放電を25 環境下で行って測定した電気容量である。 20

【0042】

負極の実電気容量とは、 0.2 C 電流、リチウム金属に対する電位が 0.4 V の定電流 - 定電圧充電を充電時間10時間で行った後、 0.2 C 電流の定電流放電を、リチウム金属に対する電位が 2.0 V に到達するまで行なったときの電気容量である。負極の25 環境下での実電気容量は、上記条件での充放電を25 環境下で行って測定した電気容量である。 30

【0043】

ここで、 1 C とは、非水電解質電池を1時間で放電しきるに要する電流値であり、便宜的には非水電解質電池の公称容量の数値を 1 C 電流値と置き換えることができる。

【0044】

正極の25 環境下での実電気容量を、正極の正極層の面積で除することにより、正極の単位面積当りの25 環境下での実電気容量 $A(\text{mAh}/\text{cm}^2)$ を算出する。また、負極の25 環境下での実電気容量を、負極の負極層の面積で除することにより、負極の単位面積当りの25 環境下での実電気容量 $B(\text{mAh}/\text{cm}^2)$ を算出する。 (B/A) で表される値が、正極の25 環境下での実電気容量に対する負極の25 環境下での実電気容量の比 X である。なお、正極集電体の両面に正極層が形成されている場合、それぞれの面に形成された正極層の面積を合計した値を使用する。負極の場合も同様である。 40

【0045】

実電気容量比 X を 1.25 以上にすることによって、負極の充放電曲線の電圧平坦部(プラトー領域)を充放電末期まで拡大することができるため、温度上昇により負極の充放電曲線がシフトしても充放電末期の負極電位は変わらずに一定値を保つことができる。その結果、充電末期における電池電圧の変化は、いずれの温度環境でも、正極電位の上昇に大きく依存する。換言すると、充電末期における電池電圧の変化は、いずれの温度環境でも、正極で規制される。これにより、 45 以上の高温環境下において、充電末期に正極電位が過充電領域に達するのを回避することができる。

【0046】

また、充放電末期の正極電位変化は、負極に比して小さいため、電池電圧を正極で規制することにより充放電末期の電池電圧変化を小さくすることができる。したがって、電池パックにおいては、単電池間の電池電圧の差が充放電末期に拡大するのを抑えることができるため、一部の単電池が過充電もしくは過放電に陥るのを回避することができる。

【0047】

なお、実電気容量比 X が大きい方が 60 のような高温でのサイクル特性を向上する上で有利であるものの、2 を超えると、充放電に関与しない余剰の負極容量が基での電池容量不足が顕著となる。 X を 2.0 以下にすることによって、負極の利用率が極端に低下するのを回避することができ、電池容量の減少を抑制できる。これらの結果から、実電気容量比 X を 1.25 X 2 の範囲にすることによって、室温環境下から高温環境下までの広い温度範囲においてサイクル特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

【0048】

さらに好ましい X の範囲は、1.25 X 1.50 である。 X が 1.50 以下であると、電池容量の減少を回避でき、また、負極の厚さ増加によるインピーダンスの増加を抑制することができる。

【0049】

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面若しくは両面に担持され、負極活物質、負極導電剤および結着剤を含む負極層とを有する。

【0050】

負極活物質には、スピネル型リチウムチタン複合酸化物（スピネル構造を持つリチウムチタン複合酸化物）が用いられる。スピネル型リチウムチタン複合酸化物の組成式は、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ （ x は充放電反応により変化する値で、 $0 < x < 3$ ）で表すことができる。

【0051】

負極活物質の平均粒子径は $1 \mu m$ 以下であることが望ましい。これにより、非水電解質電池のサイクル性能をより向上することができる。とくに、急速充電時および高出力放電時においてこの効果は顕著となる。但し、平均粒径が小さ過ぎると、非水電解質の分布が負極側に偏り、正極での電解質の枯渇を招く恐れがあるため、その下限値は $0.001 \mu m$ にすることが好ましい。

【0052】

なお、負極活物質の粒径測定は、例えば、レーザー回折式分布測定装置（島津SALD-300）を用い、まず、ピーカーに試料を約 0.1 g と界面活性剤と 1 ~ 2 mL の蒸留水を添加して十分に攪拌した後、攪拌水槽に注入し、2 秒間隔で 64 回光度分布を測定し、粒度分布データを解析するという方法にて測定できる。

【0053】

図 16 に示すように、スピネル型リチウムチタン複合酸化物は、充放電末端を除き充放電曲線の平坦性が高い。具体的には、25 において、実電気容量に対し 10 % 以上 90 % 以下の範囲の電極電位の変化は、約 0.05 V である。

【0054】

このため、負極の 25 での実電気容量を正極の 1.25 倍以上、2.0 倍以下と大きくすれば、充放電曲線が温度に伴いシフトしたとしても、100 % 充電状態における負極電位は温度環境に依存しない。したがって、充電末期における正極電位の制御が容易になり、過充電状態の回避が容易となる。また、スピネル型リチウムチタン複合酸化物は、充放電に伴うリチウムの挿入脱離反応による、結晶格子の拡張・収縮が少なく、サイクル特性に優れる。

【0055】

一方、ラムステライド型リチウムチタン複合酸化物は、充電に伴いなだらかに低下する充放電曲線を描くため、負極の実電気容量を正極に比して大としても、温度環境の変化に伴い充放電曲線がシフトすると、100 % 充電状態における負極電位が大きくなる。したがって、100 % 充電状態における正極電位も上昇し、過充電状態となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための負極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

負極活物質と負極導電剤を結着させるための結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

負極活物質、負極導電剤及び結着剤の配合比については、負極活物質は 7 0 重量 % 以上 9 6 重量 % 以下、負極導電剤は 2 重量 % 以上 2 8 重量 % 以下、結着剤は 2 重量 % 以上 2 8 重量 % 以下の範囲にすることが好ましい。負極導電剤量を 2 重量 % 以上にするによって、負極層の集電性能を向上することができ、非水電解質二次電池において優れた大電流特性を得られる。また、結着剤量を 2 重量 % 以上にするによって、負極層と負極集電体の結着性が向上し、優れたサイクル特性を得られる。一方、高容量化の観点から、負極導電剤及び結着剤は各々 2 8 重量 % 以下であることが好ましい。

10

【 0 0 5 9 】

負極集電体は、1 . 0 V よりも貴である電位範囲において電気化学的に安定である材料から形成されていることが望ましい。負極集電体には、アルミニウム箔若しくは M g、T i、Z n、M n、F e、C u 及び S i 等の元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

20

【 0 0 6 0 】

アルミニウム箔及びアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、5 0 μ m 以下であることが好ましい。これにより、集電体の強度を飛躍的に増大させることができるため、負極を高いプレス圧で高密度化することが可能となり、電池容量を増大させることができる。また、高温環境下 (4 0 以上) における過放電サイクルでの負極集電体の溶解・腐食劣化を防ぐことができるため、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。平均結晶粒径のより好ましい範囲は 3 0 μ m 以下であり、更に好ましい範囲は 5 μ m 以下である。

【 0 0 6 1 】

平均結晶粒径は次のようにして求められる。集電体表面の組織を光学顕微鏡で組織観察し、1 m m $\times$ 1 m m 内に存在する結晶粒の数 n を求める。この n を用いて $S = 1 \times 10^6 / n$ (μ m²) 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 (A) 式により平均結晶粒子径 d (μ m) を算出する。

30

【 0 0 6 2 】

$$d = 2 (S / \pi)^{1/2} \quad (A)$$

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、2 0 μ m 以下、より好ましくは 1 5 μ m 以下である。

【 0 0 6 3 】

負極は、例えば、負極活物質、負極導電剤及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁し作製したスラリーを、負極集電体に塗布し、乾燥し、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。その他、負極活物質、負極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良い。

40

【 0 0 6 4 】

2) 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面若しくは両面に担持され、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を含む正極層とを有する。

【 0 0 6 5 】

正極活物質には、層状の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物 (層状リチウム遷移金属酸化物) が用いられる。

【 0 0 6 6 】

50

層状の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物は、概してイオン伝導性が高い。このため、この酸化物を用いた正極は、温度上昇に伴う実電気容量の増加幅が、負極に比して小さくなる。なお、この温度上昇における温度環境は室温～高温を想定としている。

【0067】

層状の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種類から構成されることが好ましい。これらは、充放電における平均作動電圧が高いためである。

【0068】

具体的には、リチウムコバルト酸化物（例えば Li_xCoO_2 ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）の他、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ）等が挙げられる。なお、 x 、 y および z は、0 以上 1 以下であることが好ましい。

【0069】

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物より、 Li_xCoO_2 や Li_xNiO_2 などの層状結晶構造を有する酸化物（以下、層状酸化物と称す）が望ましい。この理由を以下に説明する。

【0070】

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ は $0 < x < 1$ の範囲で充放電が繰り返され、この範囲で構造的にも安定である。よって、正極が過充電電位になった場合でも、リチウムモル比が 0 より小さくなることはなく、その構造は安定に保たれるため、過充電時の充放電サイクル劣化がもともと小さい。

【0071】

代表的な層状酸化物である Li_xCoO_2 は $0 < x < 0.5$ まで充電すると結晶構造が崩壊し、可逆性が著しく低下する。したがって、このような層状酸化物においては、充放電サイクル性能を維持するために x が $0.5 < x < 1$ の範囲内に収まるように充放電を制御することが望ましい。 x が 0.5 を僅かでも下回ると Li_xCoO_2 の結晶構造は、六方晶から単斜晶に層変化し、結晶構造変化によって、正極活物質粒子が崩壊する可能性がある。一方で、高容量化の観点からは、満充電、すなわち $x = 0.5$ まで充電することが好ましく、これらを両立させるためには、 x が 0.5 から 1 まで変化するように充放電を制御することが好ましい。本実施形態に係る非水電解質電池によると、正極が過充電状態に晒され難いため、 x の制御が容易で、安定したサイクル性能を実現することができる。

【0072】

同様に、 Li_xNiO_2 の場合、 x が 0.3 を下回るまで充電すると、結晶構造の変化が生じ、活物質粒子の崩壊が起こる可能性がある。よって、この場合には x が 0.3 から 1 まで変化するように充放電を制御することが望ましい。本実施形態に係る非水電解質電池によると、正極の過充電を抑制することができるため、 x を $0.3 < x < 1$ の範囲内に容易に制御することができ、良好なサイクル性能を実現することができる。

【0073】

なお、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 などの層状酸化物を含む正極の充電上限電位を適正な値、すなわち前述した x の範囲の下限値に制御すると、正極の充電上限電位は約 4.25 V となる。

【0074】

層状結晶構造としては、例えば、層状岩塩型構造などを挙げることができる。

【0075】

層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物は、組成式 $\text{Li}_y\text{M1}_{z1}\text{M2}_{z2}\text{O}_2$ （M1 は Co、Ni および Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、M2 は Fe、Al、B、Ga および Nb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、 $0 <$

10

20

30

40

50

$y = 1.2, 0.98$ $z_1 + z_2 = 1.2, 0$ $z_2 < 0.2$) で表され、M1およびM2の総量に対するNiの比が0.0以上0.85以下であることが好ましい。この場合、M1はNiのみから構成されていても、Co及びMnの少なくとも一方の元素とNiから構成されていても良い。

【0076】

M1として、Co、NiおよびMnから選ぶのは、上述の通りである。

【0077】

M2はM1に対する置換元素であり、非水電解質電池に望まれる特性に従い、適宜添加される。このような置換元素としては、Fe、Al、B、GaおよびNbが望ましい。特に、Alは正極/電解液界面の皮膜抵抗を小さくでき、結晶構造を安定化させるため、好ま

10

【0078】

y 、 z_1 および z_2 が上述の範囲である層状リチウム遷移金属酸化物は、特にサイクル特性に優れる。

【0079】

M1およびM2の総量に対するNiの量の比が0.0以上0.85以下であると好ましい理由について説明する。

【0080】

層状結晶構造のリチウムコバルト複合酸化物および層状結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物は、スピネル型リチウムチタン複合酸化物に比して、イオン伝導性が2桁程度高く、実電気容量の温度依存性が小さく、上述した本実施の形態の効果は顕著に表れる。これに対し、層状結晶構造のリチウムニッケル複合酸化物は、層状結晶構造のリチウムコバルト複合酸化物および層状結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物に比して、イオン伝導性が若干劣る。

20

【0081】

したがって、主たる遷移元素として、Co、NiおよびMnから少なくとも1種選ぶ場合、Ni量が増加するほど、イオン伝導性が低くなり、実電気容量の温度依存性が大きくなる。リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極の実電気容量の温度依存性は、スピネル型リチウムチタン複合酸化物を用いた負極より大きくなることはないが、Ni量を積極的に大とすることは好ましいといえない。このため、M1およびM2の総量に対するNiの量

30

【0082】

また、前述の $Li_y M_{1-z_1} M_{2-z_2} O_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物は、層状結晶構造を有するため、本実施形態で使用されることにより、過充電による劣化が回避されて良好なサイクル特性を実現することができる。

【0083】

集電性能を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための正極導電剤としては、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挙げることができる。

【0084】

正極活物質と正極導電剤を結着させるための結着剤としては、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)、フッ素系ゴム等が挙げられる。

40

【0085】

正極活物質、正極導電剤及び結着剤の配合比については、正極活物質は80重量%以上95重量%以下、正極導電剤は3重量%以上18重量%以下、結着剤は2重量%以上17重量%以下の範囲にすることが好ましい。正極導電剤については、3重量%以上であることにより上述した効果を発揮することができ、18重量%以下であることにより、高温保存下での正極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。結着剤については、2重量%以上であることにより十分な電極強度が得られ、17重量%以下であることにより、電極の絶縁体の配合量を減少させ、内部抵抗を減少できる。

50

【0086】

正極集電体は、アルミニウム箔若しくはMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSi等から選ばれる少なくとも1種類の元素を含むアルミニウム合金箔が好ましい。

【0087】

アルミニウム箔及びアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、50 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは、30 μm 以下である。更に好ましくは5 μm 以下である。平均結晶粒径が50 μm 以下であることにより、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の強度を飛躍的に増大させることができ、正極を高いプレス圧で高密度化することが可能になり、電池容量を増大させることができる。

【0088】

10

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下である。

【0089】

正極は、例えば、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁し作製したスラリーを、正極集電体に塗布し、乾燥し、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、正極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良い。

【0090】

3) 非水電解質

非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調整される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。

20

【0091】

液状非水電解質は、電解質を0.5 mol/L以上、2.5 mol/L以下の濃度で有機溶媒に溶解することにより、調製される。

【0092】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ピストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]等のリチウム塩、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、LiPF₆が最も好ましい。

30

【0093】

有機溶媒としては、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)、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、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)等の鎖状カーボネートや、テトラヒドロフラン(THF)、2メチルテトラヒドロフラン(2METHF)、ジオキソラン(DOX)等の環状エーテルや、ジメトキシエタン(DME)、ジエトエタン(DEE)等の鎖状エーテルや、 γ -ブチロラクトン(GBL)、アセトニトリル(AN)、スルホラン(SL)等の単独若しくは混合溶媒を挙げることができる。

【0094】

40

特に好ましい有機溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)および γ -ブチロラクトン(GBL)からなる群のうち、少なくとも2種以上を混合した混合溶媒が挙げられる。

【0095】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエチレンオキサイド(PEO)等を挙げることができる。

【0096】

なお、非水電解質として、リチウムイオンを含有した常温熔融塩(イオン性融体)、高分子固体電解質、無機固体電解質等を用いてもよい。

【0097】

50

常温溶融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンの組合せからなる有機塩の内、常温（15 ～ 25 ）で液体として存在しうる化合物を指す。常温溶融塩としては、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩等が挙げられる。なお、一般に、非水電解質電池に用いられる常温溶融塩の融点は、25 以下である。また、有機物カチオンは、一般に、4 級アンモニウム骨格を有する。

【0098】

高分子固体電解質は、電解質を高分子材料に溶解し固体化し調製する。

【0099】

無機固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する固体物質である。

10

【0100】

4) セパレータ

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、またはポリフッ化ビニリデン（PVdF）を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。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。

【0101】

5) 外装材

外装材としては、例えば、肉厚0.5mm以下のラミネートフィルム製容器や、肉厚0.5mm以下の金属製容器が挙げられる。これら容器の肉厚は、0.2mm以下であるとしてより好ましい。

20

【0102】

形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型等が挙げられる。なお、容器のサイズは、無論、携帯用電子機器等に積載される小型電池の他、二輪～四輪の自動車等に積載される大型電池用でも良い。

【0103】

ラミネートフィルムは、金属層と金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムである。軽量化のために、金属層は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、金属層を補強するためのものであり、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うことにより成形する。

30

【0104】

金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等が挙げられる。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。一方、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属は100ppm以下にすることが好ましい。

【0105】

6) 正極端子

正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が3.0V以上4.25V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。具体的には、アルミニウム若しくは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。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

40

【0106】

7) 負極端子

負極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が1.0V以上3.0V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。具体的には、アルミニウム若しくは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。接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料が好ましい。

【0107】

第1の実施形態に係る非水電解質電池は、図1に示す構造の扁平型非水電解質電池に限

50

定されず、例えば図 2 , 3 に示す扁平型非水電解質電池を使用することができる。図 2 は第 1 の実施形態に係る非水電解質電池の別な例を模式的に示す部分切欠斜視図で、図 3 は図 2 の B 部の拡大断面図である。

【 0 1 0 8 】

図 2 に示すように、ラミネートフィルム製の外装材 8 内には、積層型電極群 9 が収納されている。積層型電極群 9 は、図 3 に示すように、正極 3 と負極 4 とをその間にセパレータ 5 を介在させながら交互に積層した構造を有する。正極 3 は複数枚存在し、それぞれが正極集電体 3 a と、正極集電体 3 a の両面に担持された正極活物質含有層 3 b とを備える。負極 4 は複数枚存在し、それぞれが負極集電体 4 a と、負極集電体 4 a の両面に担持された負極活物質含有層 4 b とを備える。それぞれの負極 4 の負極集電体 4 a は、一辺が正極 3 から突出している。正極 3 から突出した負極集電体 4 a は、帯状の負極端子 2 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 2 の先端は、外装材 8 から外部に引き出されている。また、ここでは図示しないが、正極 3 の正極集電体 3 a は、負極集電体 4 a の突出辺と反対側に位置する辺が負極 4 から突出している。負極 4 から突出した正極集電体 3 a は、帯状の正極端子 1 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 1 の先端は、外装材 8 の辺から外部に引き出されている。正極端子 1 が外装材 8 から引き出されている方向は、負極端子 2 が外装材 8 から引き出されている方向と反対向きである。

10

【 0 1 0 9 】

電極群の構造として、前述した図 1 に示すような捲回構造、前述した図 2 , 3 に示す積層構造を挙げたが、優れた入出力特性に加え、高い安全性と信頼性を兼ね備えるために、電極群の構造を積層構造とすることが好ましい。更に、長期間使用した際にも高い大電流性能を実現させるためには、正極と負極を含む電極群が積層構造であって、図 4 に示されるようにセパレータを九十九に折って使用することが好ましい。帯状のセパレータ 5 は、九十九に折り重ねられている。九十九に折り重なったセパレータ 5 の最上層に短冊状の負極 4₁ が積層されている。セパレータ 5 同士が重なった部分に上から順番に短冊状の正極 3₁、短冊状の負極 4₂、短冊状の正極 3₂、短冊状の負極 4₃ が挿入されている。このように九十九に折り重なったセパレータ 5 の間に正極 3 と負極 4 を交互に配置することによって、積層構造の電極群を得る。

20

【 0 1 1 0 】

セパレータが九十九に折られていると、正極および負極それぞれの 3 辺がセパレータを介さず直接非水電解質と触れるため、電極への非水電解質の移動がスムーズに行われる。よって長期間使用して電極表面で非水電解質が消費されても、非水電解質がスムーズに供給され、長期間に亘って優れた大電流特性（入出力特性）を実現することが可能となる。同じ積層構造であってもセパレータを袋状にするなどの構造を採用した場合、袋内に配された電極が非水電解質と直接触れるのは 1 辺のみであり、非水電解質をスムーズに供給することが難しい。よって、長期間の使用によって電極表面で非水電解質が消費された場合、非水電解質がスムーズに供給されず、使用頻度が高まるに伴い、大電流特性（入出力特性）が徐々に低下してしまう。

30

【 0 1 1 1 】

以上のことより、正極と負極を含む電極群は積層構造であって、正極と負極を空間的に隔離するセパレータは九十九折状に配されることが好ましい。

40

【 0 1 1 2 】

（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複数備える。複数の単電池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。

【 0 1 1 3 】

単電池の定格容量は、2 A h 以上、100 A h 以下にすることが望ましい。定格容量のさらに好ましい範囲は 3 A h 以上、40 A h 以下である。さらに、ハイブリッド自動車用では、3 A h 以上、15 A h 以下の定格容量が好ましく、電気自動車用や UPS 用では、

50

15 Ah以上、40 Ah以下の定格容量が好ましい。ここで、定格容量とは、0.2 Cレートで放電した時の容量を意味する。

【0114】

単電池の個数は、少なくとも2個で良いが、5個以上、500個以下が好ましい。個数のより好ましい範囲は、5個以上、200個以下である。さらに、ハイブリッド自動車用や電気自動車用では、5個以上、200個以下が好ましく、UPS用では、5個以上、1000個以下が好ましい。また、車載用では、高電圧を得るために単電池を直列に接続することが望ましい。

【0115】

前述した単電池は組電池化に適しており、本発明の実施の形態に係る電池パックは、サイクル特性に優れる。このことについて、説明する。 10

【0116】

層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物を含む正極の充放電曲線の充放電末期における電位変化は、リチウムチタン金属酸化物を含む負極に比してなだらかなである。換言すると、正極は、25℃環境下において、実電気容量に対し95%以上100%以下の範囲の電極電位の変化が、負極に比して小さい。

【0117】

ここで、上述したように、充電末期における電池電圧の変化は、室温以上の温度環境下であれば、正極により規制される。放電末期についても同様である。電池電圧を正極で規制すると、負極で規制する場合に比して、充放電末端における電池電圧変化をなだらかにすることができる。このため、充放電末期において、電池容量の個体差に起因する電池電圧の個体差を小さくすることができる。電池電圧の個体差を小とした組電池は、サイクル特性を向上できる。 20

【0118】

このメカニズムについて、直列接続をした組電池の充電末期における電池電圧の変化を例に挙げ、図5および図6を参照して説明する。

【0119】

製造方法にも拠るが、一般に、電極を製造する際のスラリー塗布量のばらつきに起因して、電池容量には個体差が生じてしまう。

【0120】

図5、図6は、Cell₁、Cell₂の2個の電池を直列に接続した組電池の電池容量と電池電圧との関係を示している。Cell₁とCell₂とは、電池容量について個体差（以後、容量ばらつき）（ΔC）を有する。ここで、Cell₁、Cell₂に流れる電流は同等なので、容量ばらつき（ΔC）に起因して電池電圧差（ΔV）が生じる。 30

【0121】

図5では、第1の実施形態の非水電解質電池を単電池として使用しているため、充電末期の電圧変化が正極で規制されてなだらかになり、容量ばらつき（ΔC）に起因する電池電圧差（ΔV）が小さくなっている。

【0122】

一方、図6では、実電気容量比Xが1.25未満の単電池を組電池に使用しているため、充電末期の電圧変化が負極で規制されて急峻になるため、容量ばらつき（ΔC）に起因する電池電圧差（ΔV）が大きくなってしまう。容量ばらつき（ΔC）に起因する電池電圧差（ΔV）が大きいと、充電の際には過充電によるサイクル寿命低下を生じる。また、放電の際には、過放電が進行し、最終的には転極に至り、電池性能が極端に低下してしまう。 40

【0123】

以下、組電池に特に適する単電池の態様について説明する。

【0124】

上述したように、正極活物質について、リチウム遷移金属酸化物は、層状酸化物であることが好ましく、中でも、組成式Li_yM_{1z1}M_{2z2}O₂（M₁はCo、NiおよびMnより 50

なる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、M2はFe、Al、B、GaおよびNbよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、 $0 < y \leq 1.2$ 、 $0.98 \leq z_1 + z_2 \leq 1.2$ 、 $0 \leq z_2 < 0.2$)で表される層状酸化物が好ましい。

【0125】

このとき、M1およびM2の総量に対するNiの量の比は、0.3以上であることがさらに好ましい。この場合、M1はNiのみから構成されていても、CoとMnのうちの少なくとも一方の元素とNiからM1が構成されていてもよい。

【0126】

M1およびM2の総量に対するNiの量の比が0.3以上であると、正極の充放電末期の電圧平坦性を高めることができる。換言すると、正極の充放電末期の電圧変化を小さくできる。すると、上述した電池の個体差（容量ばらつき ΔC ）に起因する電圧差（ ΔV ）をさらに小さくでき、さらにサイクル特性を改善できる。

10

【0127】

スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いた場合は、負極であるリチウムチタン複合酸化物と同様に、充放電末期に電圧が急峻に変化する。また、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、負極活物質に用いるリチウムチタン複合酸化物と同形態の結晶構造を有するため、温度上昇に伴う実電気容量の増加が、負極と同程度になってしまう。このため、実電気容量比Xを前述した(1)式の範囲に設定しても、充放電末期の電池電圧が急峻に変化し、容量ばらつきに対する電圧差を小さくすることは出来ない。また、前述した特許文献4に記載の $LiFePO_4$ などのオリビン構造を有する金属酸化物を正極活物質に用いた場合にも、負極であるリチウムチタン複合酸化物と同様に、充放電末期に電圧が急峻に変化する。よって、本発明の効果は層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物とスピネル型リチウムチタン複合酸化物を組み合わせた場合に現れる。

20

【0128】

また、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物は、高温環境下で生じるMnの溶出に起因して、高温環境下でのサイクル劣化が著しいことも本発明の効果が得られ難い要因となる。

【0129】

したがって、本発明で用いる正極活物質は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物であることが好ましい。

30

【0130】

本実施形態に係る電池パックの一例について、図7および図8を参照して説明する。

【0131】

図7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。

【0132】

図7に示すように、複数個（例えば8個）の平板状の単電池11が厚さ方向に積層されており、直方体状を為す積層体20、つまり組電池が形成されている。各単電池11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13および負極端子14が外装材の外部に引き出されている。正極端子13および負極端子14が突出する側面に対しては、プリント配線基板12が配置される。

40

【0133】

正極端子13は正極側配線15を介して正極側コネクタ16に電氣的に接続される。負極端子14は負極側配線17を介して、負極側コネクタ18に電氣的に接続される。正極側および負極側コネクタ16、18は、夫々、プリント配線基板12に搭載された相手方コネクタに接続される。

【0134】

単電池11の積層体20は、粘着テープ19によって固定される。積層体20について、正極端子13および負極端子14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21が配置される。正極端子13および負極端子14が突出する側面

50

とプリント配線基板 12 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 22 が配置される。

【0135】

この積層体 20 は、各保護シート 21、保護ブロック 22 およびプリント配線基板 12 と共に収納容器 23 に収納される。収納容器 23 の上面には、蓋 24 が取り付けられる。

【0136】

以下、各構成について詳細に説明する。

【0137】

プリント配線基板 12 には、図 8 に示すように、サーミスタ 25、保護回路 26 および外部機器への通電用の端子 27 が搭載されている。

10

【0138】

サーミスタ 25 は、単電池 11 の温度を検知するためのもので、検知信号は保護回路 26 に送信される。

【0139】

保護回路 26 は、図 8 に示すように、所定の条件で保護回路 26 と外部機器への通電用端子 27 との間の配線 28a, 28b を遮断できる。所定の条件とは、例えば、サーミスタ 25 の検出温度が所定温度以上になったとき、単電池 11 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 11 もしくは単電池全体について行われる。個々の単電池 11 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 11 中に参照極として用

20

【0140】

本実施形態の場合、電池電圧の検知による正極もしくは負極電位の制御に優れるため、保護回路が電池電圧のみを検知する場合に特に適合する。

【0141】

粘着テープ 19 に代えて、熱収縮テープを用いても良い。この場合、積層体 20 の両側面に保護シート 21 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

30

【0142】

なお、図 7 に示した単電池 11 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。

【0143】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。

【0144】

本実施形態の電池パックの用途としては、高温環境下での使用が想定されるものが好ましい。具体的には、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、アシスト自転車等の車載用や電子機器の非常用、充電式掃除機が挙げられる。特に、車載用が好適である。

40

【0145】

なお、車載用の場合、60 程度の高温環境下におけるサイクル特性が求められる。電子機器の非常用の場合、45 程度の高温環境下におけるサイクル特性が求められる。

【0146】

(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。

50

【 0 1 4 7 】

図 9 ~ 1 1 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。

10

【 0 1 4 8 】

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。

【 0 1 4 9 】

図 9 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 5 0 が示されている。内燃機関 5 1 の動力を一旦すべて発電機 5 2 で電力に変換し、この電力をインバータ 5 3 を通じて電池パック 5 4 に蓄える。電池パック 5 4 には本発明の第 4 の実施形態に係る電池パックが使用される。電池パック 5 4 の電力はインバータ 5 3 を通じて電動機 5 5 に供給され、電動機 5 5 により車輪 5 6 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 ~ 5 0 A h の範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は 1 0 ~ 2 0 A h である。ここで、定格容量とは、0 . 2 C レートで放電した時の容量を意味する。

20

【 0 1 5 0 】

図 1 0 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 5 7 が示されている。付番 5 8 は、発電機を兼ねた電動機を示す。内燃機関 5 1 は主に車輪 5 6 を駆動し、場合によりその動力の一部を発電機 5 8 で電力に変換し、その電力で電池パック 5 4 が充電される。負荷が重くなる発進や加速時には電動機 5 8 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 5 1 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 5 6 の駆動は主に内燃機関 5 1 によって行うため、電動機 5 8 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 5 8 及び電池パック 5 4 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 ~ 2 0 A h の範囲にすることができる。より好ましい範囲は 5 ~ 1 0 A h である。

30

【 0 1 5 1 】

図 1 1 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 5 9 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 6 0 は、内燃機関 5 1 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。

40

【 0 1 5 2 】

電池パックの定格容量は、1 ~ 2 0 A h の範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は 5 ~ 1 0 A h である。

【 0 1 5 3 】

上述した図 9 ~ 図 1 1 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、2 0 0 ~ 6 0 0 V の範囲にすることが望ましい。

【 0 1 5 4 】

本発明の実施形態に係る電池パックは、シリーズ・パラレル方式のハイブリッド自動車での使用に特に適している。

50

【 0 1 5 5 】

電池パック 5 4 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 1 2 に示すようなセダンタイプの自動車では、後部座席 6 1 後方のトランクルーム 6 2 内などに配置することができる。また、座席 6 1 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。

【 0 1 5 6 】

電気自動車 (EV) は、自動車外部から電力を供給して充電された電池パックに蓄えられたエネルギーで走行する。よって、電気自動車は、他の発電設備などを用いて高効率に発電された電気エネルギーを利用することが可能である。また、減速時には自動車の運動エネルギーを電力として回生できるため、走行時のエネルギー効率を高くすることができる。電気自動車は二酸化炭素その他の排気ガスを全く排出しないため、クリーンな自動車である。その反面、走行時の動力はすべて電動機であるため、高出力の電動機が必要である。一般には一回の走行に必要なすべてのエネルギーを一度の充電で電池パックに蓄えて走行する必要があるため、非常に大きな容量の電池が必要である。電池パックの定格容量は、100～500Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は200～400Ahである。

10

【 0 1 5 7 】

また、車両の重量に占める電池重量の割合が大きいため、電池パックは床下に敷き詰めるなど、低い位置に、かつ車両の重心から大きく離れない位置に配置することが好ましい。1回の走行に相当する大きな電力量を短時間のうちに充電するためには、大容量の充電器と充電ケーブルが必要である。このため、電気自動車は、それらを接続する充電コネクタを備えることが望ましい。充電コネクタには、電気接点による通常のコネクタを用いることができるが、電磁結合による非接触式の充電コネクタを用いても良い。

20

【 0 1 5 8 】

図 1 3 には、ハイブリッドバイク 6 3 の一例を示す。二輪車の場合においても、ハイブリッド自動車と同様に、内燃機関 6 4、電動機 6 5、電池パック 5 4 を備えたエネルギー効率の高いハイブリッドバイクを構成することができる。内燃機関 6 4 は主に車輪 6 6 を駆動し、場合によりその動力の一部で電池パック 5 4 が充電される。負荷が重くなる発進や加速時には電動機 6 5 により駆動力を補助する。車輪 6 6 の駆動は主に内燃機関 6 4 によって行うため、電動機 6 5 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 6 5 及び電池パック 5 4 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3～10Ahである。

30

【 0 1 5 9 】

図 1 4 には、電動バイク 6 7 の一例を示す。電動バイク 6 7 は、外部から電力を供給して充電された電池パック 5 4 に蓄えられたエネルギーで走行する。走行時の動力はすべて電動機 6 5 であるため、高出力の電動機 6 5 が必要である。一般には一回の走行に必要なすべてのエネルギーを一度の充電で電池パックに蓄えて走行する必要があるため、比較的大きな容量の電池が必要である。電池パックの定格容量は、10～50Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は15～30Ahである。

40

【 0 1 6 0 】

図 1 5 には、第 3 の実施形態に係る充電式掃除機 7 の一例を示す。充電式掃除機は、掃除機の筐体 7 0 内に第 2 の実施形態に係る電池パックが収容されている。また、充電式掃除機は、置き台兼用の充電器 7 1 を備えている。電池パックの定格容量は、2～10Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は2～4Ahである。また、電池パックの公称電圧は、40～80Vの範囲にすることが望ましい。

【 0 1 6 1 】

[実施例]

以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される

50

実施例に限定されるものでない。

【0162】

<充放電サイクル試験1>

(実施例1)

<正極の作製>

正極活物質として LiCoO_2 で表され、層状岩塩型結晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物粉末を用意した。この正極活物質を90重量%、導電剤としてアセチレンブラック5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%をN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとし、このスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。

10

【0163】

このとき、正極の25での実電気容量Aは、単位面積あたり $1.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

【0164】

<負極の作製>

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される平均粒子径が $0.8\mu\text{m}$ のスピンル型リチウムチタン複合酸化物粉末を用意した。この負極活物質を90重量%、導電材として1200で焼成したコークス(d_{002} が 0.3465nm 、平均粒径 $3\mu\text{m}$)5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%をN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとし、このスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより電極密度が $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ の負極を作製した。

20

【0165】

このとき、負極の25での実電気容量Bは、単位面積あたり $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ であった。

【0166】

<電極群の作製>

正極、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータ、負極、前記セパレータの順番に積層した後、渦巻き状に捲回した。これを90で加熱プレスすることにより、幅が 30mm で、厚さが 3.0mm の扁平状電極群を作製した。得られた電極群を、ラミネートフィルムからなるパックに収納し、80で24時間真空乾燥を施した。ラミネートフィルムは、厚さが $40\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の外面にナイロン層を、内面にポリエチレン層を配した積層構造を有し、厚さが 0.15mm であった。

30

【0167】

<液状非水電解質の調製>

エチレンカーボネート(EC)と γ -ブチロラクトン(GBL)の混合溶媒(体積比率1:2)に電解質としての LiBF_4 を $1.5\text{mol}/\text{L}$ 溶解することにより液状非水電解質(非水電解液)を調製した。

【0168】

電極群を収納したラミネートフィルムパック内に液状非水電解質を注入した後、パックをヒートシールにより完全密閉し、前述した図1に示す構造を有し、幅が 35mm で、厚さが 3.2mm 、かつ高さが 65mm の定格容量が 3Ah の非水電解質二次電池を作製した。

40

【0169】

(実施例2~6)

負極の実電気容量を、表1に示す値となるように電極塗布量(スラリー塗布量)を調整する以外は、実施例1と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0170】

(比較例1~2)

50

負極の実電気容量を、表 1 に示す値となるように電極塗布量を調整する以外は、実施例 1 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0171】

(比較例 3)

負極活物質として $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ で表されるラムステライド型リチウムチタン複合酸化物を用いた以外は、実施例 1 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0172】

(比較例 4)

正極活物質として LiMn_2O_4 で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた以外は、実施例 1 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

10

【0173】

(比較例 5)

正極活物質として、組成式が LiFePO_4 で表されるオリビン型結晶構造を有する酸化物粉末を用いた他は、実施例 1 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0174】

作製した非水電解質電池に対して、25、45、60 それぞれの環境下において、5C 充電 / 1C 放電を電池電圧 1.5V ~ 2.7V の範囲で繰り返して、300 サイクルの充放電サイクル試験を行った。

【0175】

1 サイクル目の放電容量に対する 300 サイクル目の放電容量の比率 (%) を容量維持率として表 1 に記載した。

20

【表 1】

表 1

	正極容量 (mAh/cm ²)	負極容量 (mAh/cm ²)	負極容量／正極容量 実電気容量比X	25℃環境下 容量維持率 (%)	45℃環境下 容量維持率 (%)	60℃環境下 容量維持率 (%)
実施例 1	1.20	1.50	1.25	92	85	80
実施例 2	1.20	1.55	1.29	93	87	83
実施例 3	1.20	1.60	1.33	93	88	84
実施例 4	1.20	1.70	1.42	94	90	86
実施例 5	1.20	1.80	1.50	95	93	88
実施例 6	1.20	2.40	2.00	95	88	78
比較例 1	1.20	1.35	1.13	88	23	0
比較例 2	1.20	1.40	1.17	90	42	0
比較例 3	1.20	1.50	1.25	88	30	0
比較例 4	1.20	1.50	1.25	91	40	0
比較例 5	1.20	1.50	1.25	90	40	0

10

20

30

40

50

【0176】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 6 は、比較例 1 ～ 5 に比して、25℃、45℃、60℃それぞれの環境下における容量維持率が高い。したがって、本実施の形態の非水電解質電池は、室温から高温までの広範囲な温度環境下においてサイクル特性に優れることが解る。

【0177】

特に、実電気容量比 X が 1.25 ～ 1.5 の実施例 1 ～ 5 は、60℃のような高温環境下での容量維持率が、実電気容量比 X が 1.5 を超えている実施例 6 に比して高く、高温環境下で十分なサイクル特性を得るためには実電気容量比 X を 1.25 ～ 1.5 の範囲にすることが望ましいことが理解できる。

【0178】

これに対し、実電気容量比 X が 1.25 未満の比較例 1, 2 では、45 及び 60 の容量維持率が実施例 1 ~ 6 に比して劣っていた。また、実電気容量比 X が 1.25 であるものの、負極活物質にラムステライド型リチウムチタン複合酸化物を用いた比較例 3、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた比較例 4、正極活物質にオリビン型結晶構造を有する酸化物を用いた比較例 5 においても、45 及び 60 の容量維持率が実施例 1 ~ 6 に比して劣っていた。

【0179】

< 充放電サイクル試験 2 >

(実施例 7)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表され、層状岩塩型結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物粉末を用いた他は、実施例 1 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

10

【0180】

(実施例 8 ~ 12)

負極の実電気容量を、表 2 に示す値となるように電極塗布量を調整する以外は、実施例 7 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0181】

(比較例 6 ~ 7)

負極の実電気容量を、表 2 に示す値となるように電極塗布量を調整する以外は、実施例 7 と同様の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0182】

作製した非水電解質電池に対して、充放電サイクル試験 1 と同様の試験を行った。結果を表 2 に併記する。

【表 2】

表 2

	正極容量 (mAh/cm ²)	負極容量 (mAh/cm ²)	負極容量／正極容量 実電気容量比X	25℃環境下 容量維持率 (%)	45℃環境下 容量維持率 (%)	60℃環境下 容量維持率 (%)
実施例 7	1.20	1.50	1.25	83	77	69
実施例 8	1.20	1.55	1.29	84	78	70
実施例 9	1.20	1.60	1.33	84	78	70
実施例 10	1.20	1.70	1.42	86	80	72
実施例 11	1.20	1.80	1.50	88	82	74
実施例 12	1.20	2.40	2.00	87	77	67
比較例 6	1.20	1.35	1.13	80	42	0
比較例 7	1.20	1.40	1.17	81	21	0

10

20

30

【0183】

40

表 2 に示すように、実施例 7 ～ 12 は、比較例 6 ～ 7 に比して、25℃、45℃、60℃それぞれの環境下における容量維持率が高い。したがって、本実施の形態の非水電解質電池は、室温から高温までの広範囲な温度環境下においてサイクル特性に優れることが解る。

【0184】

特に、実電気容量比 X が 1.25 ～ 1.5 の実施例 7 ～ 11 は、60℃のような高温環境下での容量維持率が、実電気容量比 X が 1.5 を超えている実施例 12 に比して優れている。

【0185】

上記実施例 1 ～ 12 の結果から、組成式 $Li_y M1_{z1} M2_{z2} O_2$ で表され、かつ層状結晶構

50

造を有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質に用いた際に、高温でのサイクル特性が改善されることを確認することができた。

【0186】

< 充放電サイクル試験 3 >

(実施例 13 ~ 20)

M1としてNi及びCoを使用し、M1とM2の総量を1に固定した際のNi量とサイクル特性の関係を調べるため、以下に説明する実施例13~20の二次電池を作製した。

【0187】

正極活物質として、組成式 $\text{LiNi}_a\text{Co}_{(1-a)}\text{O}_2$ で表され、モル比 a がそれぞれ表3で示す値であり、層状岩塩型結晶構造を有するリチウムニッケルコバルト複合酸化物粉末を用いた他は、実施例1と同様の非水電解質二次電池を作製した。 10

【0188】

作製した非水電解質電池に対して、充放電サイクル試験1と同様の試験を行った。結果を表3に併記する。

【表 3】

表3	$\text{LiNi}_a\text{Co}_{(1-a)}\text{O}_2$ a=	正極容量 (mAh/cm ²)	負極容量 (mAh/cm ²)	負極容量／正極容量 実電気容量比X	25℃環境下 容量維持率 (%)	45℃環境下 容量維持率 (%)	60℃環境下 容量維持率 (%)
実施例 13	0.00	1.20	1.50	1.25	92	85	80
実施例 14	0.25	1.20	1.50	1.25	88	81	75
実施例 15	0.30	1.20	1.50	1.25	86	80	73
実施例 16	0.50	1.20	1.50	1.25	84	78	70
実施例 17	0.75	1.20	1.50	1.25	82	74	65
実施例 18	0.85	1.20	1.50	1.25	81	72	64
実施例 19	0.90	1.20	1.50	1.25	78	67	61
実施例 20	1.00	1.20	1.50	1.25	74	64	58

【0189】

表3に示すように、実施例13～18は、実施例19～20に比して、45℃、60℃それぞれの環境下における容量維持率が高い。このことから、常温から高温に至るまで優

10

20

30

40

50

れたサイクル特性を得るには、M1およびM2の総量に対するNiの量の比を0.85以下にすることが好ましいことが理解できる。

【0190】

< 充放電サイクル試験4 >

(実施例 21 ~ 24)

正極活物質として、組成式 $\text{LiNi}_b\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{(0.66-b)}\text{O}_2$ で表され、Niのモル比bがそれぞれ表4で示す値であり、層状岩塩型結晶構造を有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を用いた他は、実施例1と同様の非水電解質二次電池を作製した。

【0191】

作製した非水電解質電池に対して、充放電サイクル試験1と同様の試験を行った。結果を表4に併記する。

【表 4】

表 4

	$\text{LiNi}_b\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{(0.66-b)}\text{O}_2$ b=	正極容量 (mAh/cm ²)	負極容量 (mAh/cm ²)	負極容量／正極容量 実電氣容量比X	25℃環境下 容量維持率 (%)	45℃環境下 容量維持率 (%)	60℃環境下 容量維持率 (%)
実施例 21	0.00	1.20	1.50	1.25	86	78	72
実施例 22	0.16	1.20	1.50	1.25	86	77	70
実施例 23	0.33	1.20	1.50	1.25	90	82	78
実施例 24	0.50	1.20	1.50	1.25	84	76	65

10

20

30

40

表 4 に示すように、正極活物質として Mn を含有するリチウム遷移金属酸化物を用いた場合についても、高温環境下におけるサイクル特性が向上することが解る。

【0193】

上記実施例で使用した正極及び負極の実電気容量を以下に説明する。

【0194】

< 実電気容量の測定方法 >

まず、正極について説明する。

【0195】

乾燥アルゴン中で、正極とリチウム金属箔とをガラスフィルター（セパレータ）を介して対向させ、正極とリチウム金属箔とに触れぬようにリチウム金属を参照極として挿入する。これらの部材を 3 極式ガラスセルに入れ、正極、リチウム金属箔、参照極の夫々をガラスセルの端子に接続し、電解液を注ぎ、セパレータと電極に十分に電解液が含浸された状態で、ガラス容器を密閉する。なお、電解液には、エチレンカーボネート（EC）と γ -ブチロラクトン（GBL）が体積比率 1 : 2 で混合された混合溶媒に電解質としての LiBF_4 を 1.5 mol / L 溶解させたものを使用した。作製したガラスセルに対して、25 環境下で 0.2 C 電流、リチウム金属に対する電位が 4.25 V の定電流 - 定電圧充電によって 10 時間充電した後、0.2 C 電流の定電流放電により、リチウム金属に対する電位が 3.5 V に到達するまで放電させた。この放電時の電気容量を、正極の 25 での実電気容量とする。得られた実電気容量を、正極の正極層の面積で除することにより、正極の単位面積当りの 25 環境下での実電気容量 A (mAh / cm^2) を算出する。

10

20

【0196】

次に、負極について説明する。

【0197】

正極に代えて、負極を用いた以外は同様の手法でガラスセルを作製した。作製したガラスセルに対して、25 環境下で 0.2 C 電流、リチウム金属に対する電位が 0.4 V の定電流 - 定電圧充電により 10 時間充電した後、0.2 C 電流の定電流放電によって、リチウム金属に対する電位が 2.0 V に到達するまで放電させた。この放電の際の電気容量を、負極の 25 での実電気容量とする。得られた実電気容量を、負極の負極層の面積で除することにより、負極の単位面積当りの 25 環境下での実電気容量 B (mAh / cm^2) を算出する。

30

【0198】

なお、このように低い電流で充電を行うのは、充電反応を十分に完了させるためである。

【0199】

実電気容量の測定のための温度環境は、恒温槽（日立 恒温槽 型番 EC-45MTP）等を用いて形成される。

【0200】

< リチウム遷移金属酸化物の組成の測定方法 >

リチウム遷移金属酸化物の組成は、一般的な組成分析手法として知られる誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）等で定量化することができる。

40

【0201】

< リチウム遷移金属酸化物の結晶構造の測定方法 >

結晶構造は、一般的な XRD 解析によって同定することができる。公知の物質に対しては、XRD 測定を実施した後、得られたパターンを JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードに照らし合わせることによって、結晶構造を同定することができる。また、未知の物質に対しては、例えば、「新版 カリティ (Cullity) X 線回折要論」(松村源太郎 訳、アグネ承風社) の第 10 章の手法を用いることで結晶構造を同定することができる。

【0202】

なお、本発明は上記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

50

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。

【図面の簡単な説明】

【0203】

【図1】本発明の第1の実施形態に係わる非水電解質電池の一例を示す断面模式図。

【図2】第1の実施形態に係る非水電解質電池の別な例を模式的に示す部分切欠斜視図。

【図3】図2のB部の拡大断面図。

【図4】第一の実施形態に係わる非水電解質電池で使用される積層構造の電極群を示す斜視図。 10

【図5】第1の実施形態の非水電解質電池を直列接続した組電池において、電池容量と電池電圧との関係を示す図。

【図6】実電気容量比 X が1.25未満の非水電解質電池を直列接続した組電池において、電池容量と電池電圧との関係を示す図。

【図7】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8】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9】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10】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11】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。 20

【図12】本発明の第3の実施形態に係る自動車を示す模式図。

【図13】本発明の第3の実施形態に係るハイブリッドバイクを示す模式図。

【図14】本発明の第3の実施形態に係る電動バイクを示す模式図。

【図15】本発明の第3の実施形態に係る充電式掃除機を示す模式図。

【図16】正極に対する負極の実電気容量の比 X が1.25 X である場合の、正極電位、負極電位および電池電圧の充放電曲線の温度依存性を示す図。

【図17】正極に対する負極の実電気容量の比 X が $X < 1.25$ である場合の、正極電位、負極電位および電池電圧の充放電曲線の温度依存性を示す図。

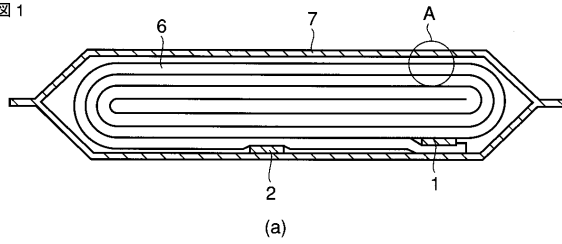
【符号の説明】 30

【0204】

1 ... 正極端子、2 ... 負極端子、3 ... 正極、3 a ... 正極集電体、3 b ... 正極層、4 ... 負極、4 a ... 負極集電体、4 b ... 負極層、5 ... セパレータ、6 ... 捲回電極、7, 8 ... 外装材、9 ... 積層型電極群、11 ... 単電池、12 ... プリント配線基板、13 ... 正極端子、14 ... 負極端子、15 ... 正極側配線、16 ... 正極側コネクタ、17 ... 負極側配線、18 ... 負極側コネクタ、19 ... 粘着テープ、20 ... 電池積層体、21 ... 保護シート、22 ... 保護ブロック、23 ... 収納容器、24 ... 蓋、25 ... サーミスタ、26 ... 保護回路、27 ... 通電用端子、28 a, 28 b, 29 ... 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、63 ... ハイブリッドバイク、67 ... 電動バイク、70 ... 筐体、71 ... 置き台を兼ねた充電器。 40

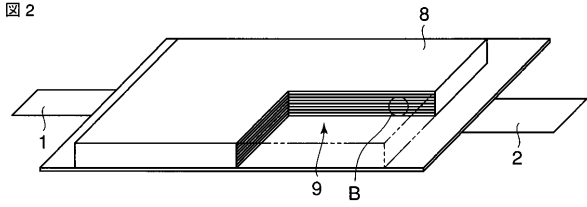
【図 1】

図 1



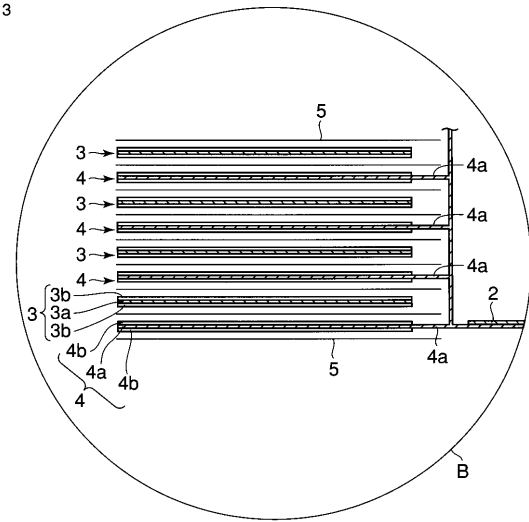
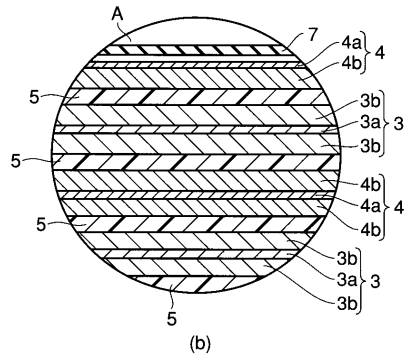
【図 2】

図 2



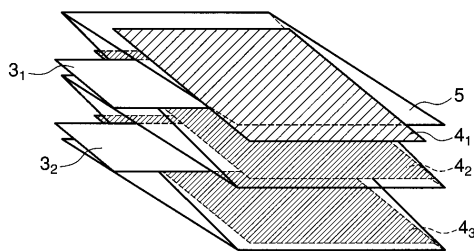
【図 3】

図 3



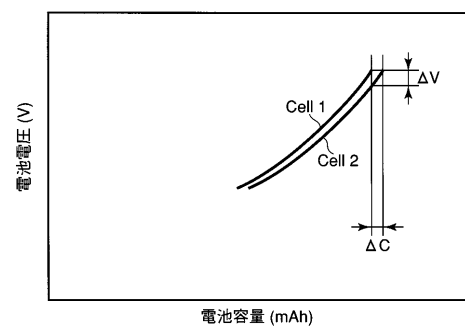
【図 4】

図 4



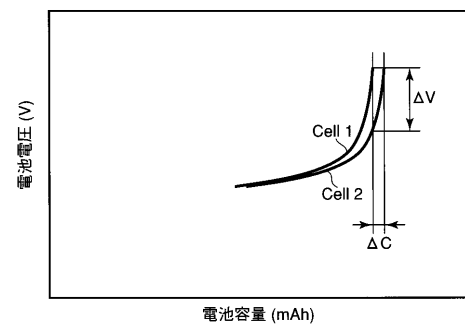
【図 5】

図 5



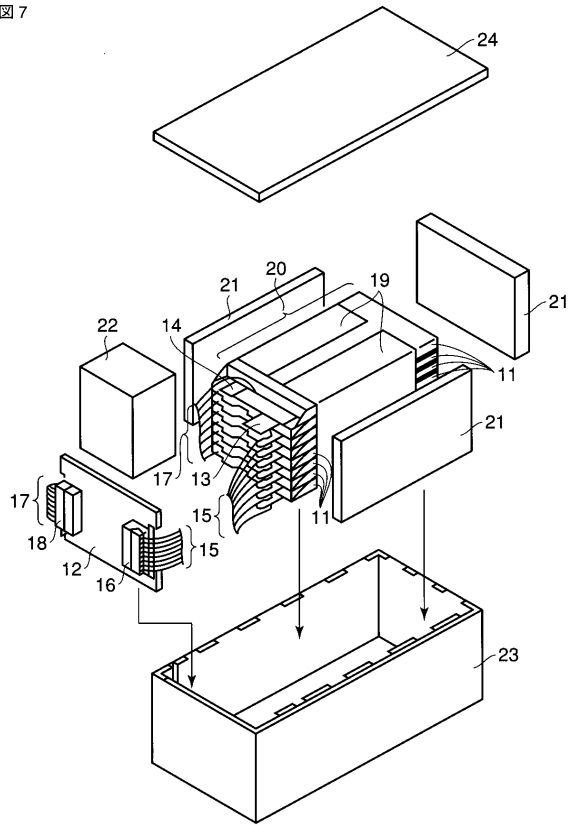
【図 6】

図 6



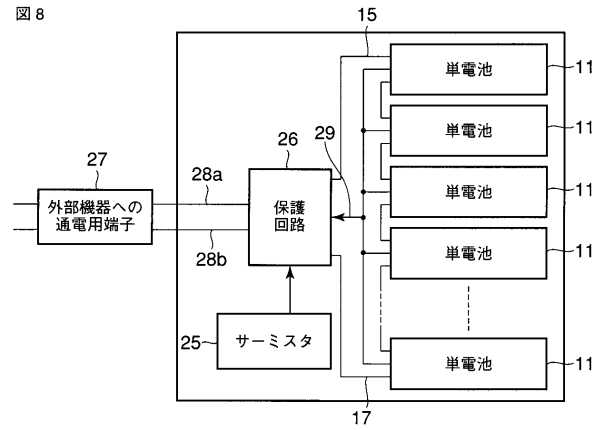
【図 7】

図 7



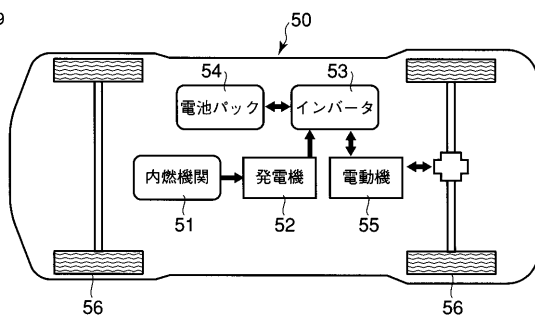
【図 8】

図 8



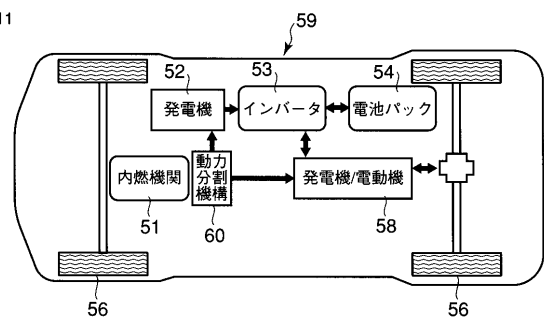
【図 9】

図 9



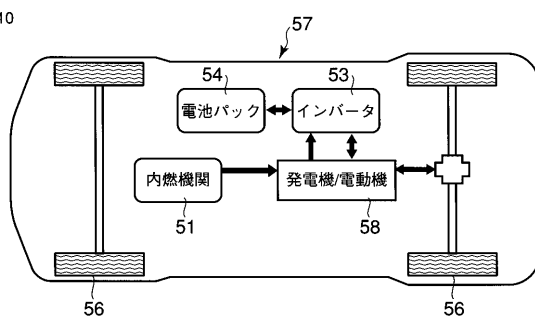
【図 11】

図 11



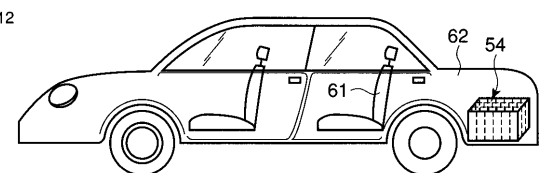
【図 10】

図 10



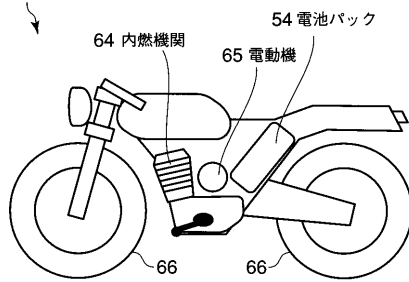
【図 12】

図 12



【図 13】

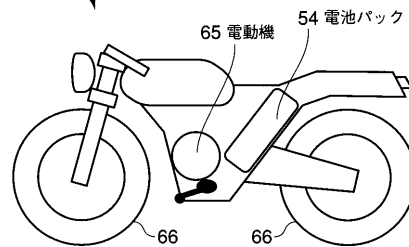
図 13 63 ハイブリッドバイク



【図 14】

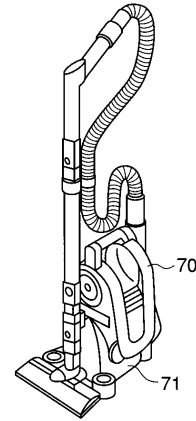
図 14

67 電動バイク



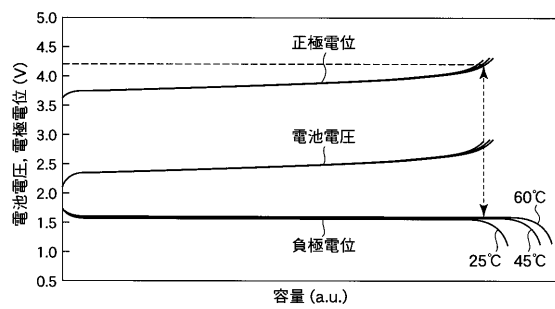
【図 15】

図 15



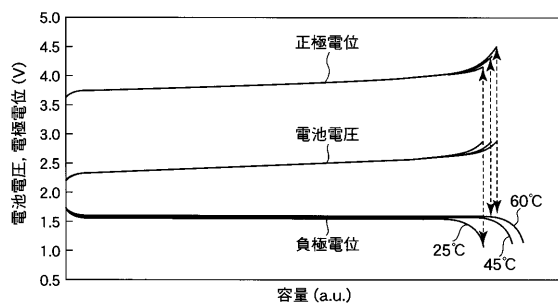
【図 16】

図 16



【図 17】

図 17



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)		
B 6 0 K	6/28	(2007.10)	H 0 1 M	10/40		A		
B 6 0 K	6/46	(2007.10)	H 0 1 M	2/02		K		
B 6 0 K	6/485	(2007.10)	B 6 0 K	6/04	1 3 0			
B 6 0 K	6/445	(2007.10)	B 6 0 K	6/04	5 1 0			
B 6 2 M	7/12	(2006.01)	B 6 0 K	6/04	5 3 1			
H 0 1 M	2/34	(2006.01)	B 6 0 K	6/04	5 5 3			
			B 6 2 M	7/12				
			H 0 1 M	2/34		A		

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 稲垣 浩貴
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 5H011 AA00 CC02 CC06 CC10 DD13 EE04 FF02
5H017 AA03 AS10 CC01 EE05 HH03
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL03 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ06
BJ15 BJ27 DJ02 DJ05 DJ07 EJ01 EJ12 HJ02 HJ04 HJ05
HJ14 HJ19
5H043 AA04 AA05 AA12 AA13 BA19 CA08 CA14 CA21 DA13 DA22
GA01 JA13D KA09D LA21D
5H050 AA05 AA07 AA15 BA17 CA07 CB03 DA08 DA19 DA20 FA06
HA02 HA04 HA05 HA06 HA19