

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6189549号
(P6189549)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	P
請求項の数 8 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-547481 (P2016-547481)	(73) 特許権者	000003078
(86) (22) 出願日	平成27年9月9日(2015.9.9)		株式会社東芝
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/075632		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02016/039387	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成28年3月17日(2016.3.17)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成28年9月7日(2016.9.7)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	特願2014-184229 (P2014-184229)		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成26年9月10日(2014.9.10)	(74) 代理人	100075672
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鶴飼 健
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 捲回型電極群、電極群及び非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、

一層又は複数層の負極であって、それぞれが、負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極層とを含み、前記負極層がリチウムチタン複合酸化物を含む負極と、

セパレータと

を含む積層体を具備し、

下記の関係式 (I) ~ (I I I) を満たすことを特徴とする電極群。

$$1.0 < a_1 / b_1 < 1.6 \quad (I)$$

$$0.7 < D_1 / E_1 < 1.4 \quad (I I)$$

$$E_1 < 8.5 \quad (I I I)$$

ただし、前記 a_1 [mm] は前記積層体の厚みであり、前記 b_1 [mm] は、前記積層体が一層の前記負極を含む場合は一層の前記負極集電体の厚みであり、前記積層体が複数層の前記負極を含む場合は前記負極集電体の厚みの合計であり、前記 D_1 [μ m] は前記正極の厚みであり、前記 E_1 [μ m] は前記負極の厚みである。

【請求項2】

前記負極集電体がアルミニウム又はアルミニウム合金を含むことを特徴とする請求項1に記載の電極群。

【請求項3】

前記セパレータが不織布であることを特徴とする請求項2に記載の電極群。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の電極群と、
非水電解質と
を具備することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 5】

正極と、
負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極層とを含み、前記負極層がリチウム
チタン複合酸化物を含む負極と、
セパレータと
を具備する平坦部分を含み、

下記の関係式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする捲回型電極群。

$$10 \leq a / b \leq 16 \quad (1)$$

$$0.7 \leq D / E \leq 1.4 \quad (2)$$

$$E \leq 85 \quad (3)$$

ただし、前記 a [mm] は前記平坦部分の厚みであり、前記 b [mm] は前記平坦部分
における前記負極集電体の厚みの合計であり、前記 D [μ m] は前記正極の厚みであり、
前記 E [μ m] は前記負極の厚みである。

【請求項 6】

前記負極集電体がアルミニウム又はアルミニウム合金を含むことを特徴とする請求項 5
に記載の捲回型電極群。

【請求項 7】

前記セパレータが不織布であることを特徴とする請求項 6 に記載の捲回型電極群。

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 の何れか 1 項に記載の捲回型電極群と、
非水電解質と
を具備することを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、捲回型電極群、電極群及び非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

急速なエレクトロニクス機器の小型化技術の発達により、種々の携帯電子機器が普及し
つつある。近年では、自動車などの移動体の電源としても電池が使用されており、長寿命
であり安全性が高く、入出力特性に優れた電池が要求されている。

【0003】

負極活物質にリチウムチタン複合酸化物を含む電池は、安全性に優れ、且つ長寿命であ
る。しかしながら、リチウムチタン複合酸化物は低充電状態では絶縁体であるため、この
ような負極活物質を含む電池は、低充電状態での入出力特性が低いという課題を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 335308 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 90794 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 6408 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、低充電状態での入出力特性に優れた非水電解質電池を実現することができる
捲回型電極群、低充電状態での入出力特性に優れた非水電解質電池、及び低充電状態での

10

20

30

40

50

入出力特性に優れた非水電解質電池を実現することができる電極群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】

【0006】

第1の実施形態によると、捲回型電極群が提供される。この電極群は、平坦部分を含む。平坦部分は、正極、負極及びセパレータを具備する。負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを含む。負極層はリチウムチタン複合酸化物を含む。第1の実施形態に係る捲回型電極群は、下記の関係式(1)~(3)を満たす。

【0007】

$$10 \leq a/b \leq 16 \quad (1)$$

$$0.7 \leq D/E \leq 1.4 \quad (2)$$

$$E \leq 8.5 \quad (3)$$

10

ここで、 a [mm] は電極群の平坦部分の厚みである。 b [mm] は、電極群の平坦部分における負極集電体の厚みの合計である。 D [μ m] は正極の厚みである。 E [μ m] は負極の厚みである。

【0008】

第2の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第1の実施形態に係る捲回型電極群と、非水電解質とを具備する。

【0009】

第3の実施形態によると、電極群が提供される。この電極群は、積層体を含む。積層体は、正極、一層又は複数層の負極及びセパレータを具備する。一層又は複数層の負極は、それぞれ、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを含む。負極層はリチウムチタン複合酸化物を含む。第3の実施形態に係る電極群は、下記の関係式(I)~(III)を満たす。

20

【0010】

$$10 \leq a_1/b_1 \leq 16 \quad (I)$$

$$0.7 \leq D_1/E_1 \leq 1.4 \quad (II)$$

$$E_1 \leq 8.5 \quad (III)$$

ここで、 a_1 [mm] は積層体の厚みである。 b_1 [mm] は、積層体が一層の負極を含む場合は一層の負極集電体の厚みであり、積層体が複数層の負極を含む場合は負極集電体の厚みの合計である。 D_1 [μ m] は正極の厚みである。 E_1 [μ m] は負極の厚みである。

30

【0011】

第4の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第3の実施形態に係る電極群と、非水電解質とを具備する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、第1の実施形態に係る一例の捲回型電極群の概略斜視図である。

【図2】図2は、図1のA方向から観察したときの捲回型電極群の概略図である。

【図3】図3は、図1及び図2に示す捲回型電極群の一部の概略断面図である。

40

【図4】図4は、電極群を展開して、正極、負極及びセパレータの層数を判定する方法を説明する概略図である。

【図5】図5は、第2の実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略断面図である。

【図6】図6は、図5のB部の拡大断面図である。

【図7】図7は、第2の実施形態に係る他の例の非水電解質電池の概略透視斜視図である。

【図8】図8は、図7のC部の拡大断面図である。

【図9】図9は、第3の実施形態に係る一例の電極群の概略斜視図である。

【図10】図10は、図9の電極群の線分X-Xでの概略断面図である。

【図11】図11は、第4の実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略透視斜視図であ

50

る。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態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とを参酌して、適宜設計変更することができる。

【0014】

(第1の実施形態)

第1の実施形態によると、捲回型電極群が提供される。この電極群は、平坦部分を含む。平坦部分は、正極、負極及びセパレータを具備する。負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを含む。負極層はリチウムチタン複合酸化物を含む。第1の実施形態に係る捲回型電極群は、下記の関係式(1)~(3)を満たす。

【0015】

$$10 \leq a/b \leq 16 \quad (1)$$

$$0.7 \leq D/E \leq 1.4 \quad (2)$$

$$E \leq 85 \quad (3)$$

ここで、 a [mm] は電極群の平坦部分の厚みである。 b [mm] は、電極群の平坦部分における負極集電体の厚みの合計である。 D [μ m] は正極の厚みである。 E [μ m] は負極の厚みである。

【0016】

第1の実施形態に係る捲回型電極群が含む負極の負極層に含まれるリチウムチタン複合酸化物は、低充電状態での導電性が低い。しかしながら、第1の実施形態に係る捲回型電極群は、上記関係式(1)~(3)を満たすおかげで、低充電状態における負極の抵抗を下げることができる。その結果、第1の実施形態に係る捲回型電極群を用いた非水電解質電池は、放電末期でも電流の取出しを容易にすることができ、容量の利用効率を高めることができる。そして、第1の実施形態に係る捲回型電極群を用いた非水電解質電池は、上記関係式(1)~(3)を満たすおかげで、低充電状態の負極において、負極層のうち負極集電体に接している部分と負極集電体から最も離れた部分との間の抵抗の差を小さくすることができる。低充電状態において抵抗が平準化した負極を具備する非水電解質電池は、負極集電体への負荷を小さくすることができ、ひいては負極集電体の劣化を防ぐことができる。これらの結果、第1の実施形態に係る捲回型電極群を用いた非水電解質電池は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができ、更には優れた寿命特性を示すことができる。

【0017】

比 a/b が16よりも大きい捲回型電極群では、例えば、平坦部における負極集電体の厚さが小さ過ぎる場合、又は負極集電体に対する負極層の厚さが厚くなり過ぎている場合を含む。このような電極群では、低充電状態での負極の抵抗が高い。その結果、低充電状態での入出力特性が低下する。一方、比 a/b が10より小さい捲回型電極群は、スラリーの塗工による負極層の形成が難しく、生産性に劣る。

【0018】

比 D/E が1.4より大きいということは、正極の厚みが大き過ぎる場合を含む。この場合、正極の抵抗が高くなり過ぎてしまい、そのような捲回型電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性が低下する。また、比 D/E が1.4より大きいということは、負極の厚みが小さ過ぎる場合も含む。この場合、電池容量が小さくなってしまふ。

【0019】

比 D/E が0.7より小さいということは、負極の厚みが大き過ぎる場合を含む。この場合、負極の抵抗が高くなり過ぎるだけでなく、低充電状態の負極において抵抗値のばらつきが生じる。その結果、そのような捲回型電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性

10

20

30

40

50

及び寿命特性が低下する。また、比 D/E が 0.7 より小さいということは、正極の厚みが小さ過ぎる場合も含む。この場合、電池容量が小さくなってしまう。

【0020】

負極の厚み E が $85 \mu\text{m}$ よりも大きい場合、負極の抵抗が高くなり、そのような捲回型電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性が低下する。

【0021】

比 a/b は、 1.0 以上 1.4 以下であることが好ましく、 1.0 以上 1.3 以下であることがより好ましい。比 D/E は、 0.75 以上 1.4 以下であることが好ましく、 0.9 以上 1.3 以下であることがより好ましい。正極の厚み D は、 $36 \mu\text{m}$ 以上 $78 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。負極の厚み E は、 $40 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0022】

なお、負極活物質としての炭素材料は、充放電状態とは無関係に、優れた導電性を示すことができる。そのため、負極活物質として炭素材料を用いる非水電解質電池では、電極群の平坦部分の厚み a 、負極集電体の厚みの合計 b 、正極の厚み D 及び負極の厚み E を上記の如く制御しても、低充電状態での入出力特性を向上させることはできない。

【0023】

また、第1の実施形態に係る捲回型電極群は、厚さの小さな負極層を含むことができる。そのため、この捲回型電極群を用いて非水電解質電池を作製すると、単位体積当たりの捲回数を増やすことができる。捲回数を増やすことにより、正極と負極とが対向する面積を増やすことができる。それにより、第1の実施形態の捲回型電極群によると、より優れた出力特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

20

【0024】

ここで、第1の実施形態に係る捲回型電極群における、平坦部分の厚み a 、平坦部分における負極集電体の厚みの合計 b 、正極の厚み D 及び負極の厚み E を、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0025】

図1は、第1の実施形態に係る一例の捲回型電極群の概略斜視図である。図2は、図1のA方向から観察したときの電極群の概略図である。図3は、図1及び図2に示す電極群の一部の概略断面図である。具体的には、図3は、図2に示す電極群1の平坦部Fの一部の概略断面図である。また、図3に示す幾つかの厚みは、電極群1の平坦部Fにおける各層の厚みの平均値である。

30

【0026】

図1及び図2に示す電極群1は、捲回型の構造を有している。電極群1には、その捲回状態を保持するために、絶縁テープ11が巻かれている。電極群1は、図3に示すように、正極2、負極3及びセパレータ4を含んでいる。電極群1は、図1及び図2に示すように、捲回軸 w を中心にして、扁平形状に捲回されている。図1～3に示す電極群1においては、正極2は、正極集電体21と、その両面上に形成された正極層22とを含んでいる。負極3は、負極集電体31と、その両面上に形成された負極層32とを含んでいる。図1～3に示す電極群1においては、正極層22と負極層32とがセパレータ4を間に挟んで対向している。

40

【0027】

電極群1の平坦部分Fの厚み a は、図2に示すように、電極群1において丸みを帯びた部分Rを除いた部分の厚みである。

【0028】

負極集電体の厚み b は、図2に示す、電極群1の平坦部分Fにおける負極集電体31の厚みの合計である。すなわち、負極集電体31の厚みの合計 b は、図3に示す負極集電体の厚みの平均値 b' に、電極群1の平坦部Fに含まれる負極3の層数をかけたものである。図1～図3に示す例の電極群1においては、負極集電体31の厚みの合計 b は $10b'$ である。

【0029】

50

正極 2 の厚み D は、図 2 に示す電極群 1 の平坦部分 F における正極 2 の厚みの平均値である。

【 0 0 3 0 】

同様に、負極 3 の厚み E は、図 2 に示す電極群 1 の平坦部分 F における負極 3 の厚みの平均値である。

【 0 0 3 1 】

図 1 及び図 2 に示すように、電極群 1 は、捲回軸 w に平行な幅 W [mm] と、幅 W 及び厚み a の方向に垂直な高さ H [mm] とを有している。

【 0 0 3 2 】

次に、非水電解質電池が具備した電極群の平坦部分の厚み a 、負極集電体の厚みの合計 b 、正極の厚み D 、及び負極の厚み E の測定方法について説明する。

10

【 0 0 3 3 】

まず、非水電解質電池を、 $SO C 0\%$ の状態まで放電する。続いて、電池充電深度が $SO C 0\%$ となった非水電解質電池を、グローブボックス内、アルゴン雰囲気下で解体する。解体した非水電解質電池から、電極群を取り出す。

【 0 0 3 4 】

次に、取り出した電極群を展開し、電極群の平坦部に含まれる正極、負極及びセパレータのそれぞれの層数を判定する。具体的には、図 4 に示すように、電極群を半周ずつ展開し、半周 (180°) 展開するごとに、平坦部 F に正極が 1 層、負極が 1 層、セパレータが 2 層含まれているとカウントする。例えば、電極群を捲回中心まで 10 周展開できた場合、電極群の平坦部は、20 層の正極、20 層の負極及び 40 層のセパレータを含んでいると判定する。

20

【 0 0 3 5 】

次に、展開した電極群を、正極、負極及びセパレータに分解する。

【 0 0 3 6 】

次いで、分解した正極の任意の部位から、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 角の試料を 5 つ切り出す。切り出した 5 つの試料の中央の厚みを測定し、その平均値 D を求める。このようにして得られた正極の厚みの平均値を、正極の厚み D とする。また、この正極の厚み D に、先んじて判定した正極の層数を掛け合わせるにより、正極の厚みの合計 D_{total} を算出する。

【 0 0 3 7 】

次いで、分解した負極の任意の部位から、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 角の試料を 5 つ切り出す。切り出した 5 つの試料の中央の厚みを測定し、その平均値 E を求める。このようにして得られた負極の厚みの平均値を、負極の厚み E とする。また、この負極の厚み E に、先んじて判定した負極の層数を掛け合わせるにより、負極の厚みの合計 E_{total} を算出する。

30

【 0 0 3 8 】

次いで、分解した負極の任意の部位から、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 角の試料を更に 5 つ切り出す。次に、切り出した 5 つの試料から負極層を除去し、負極集電体の 5 つの試料を作製する。負極集電体の 5 つの試料の中央の厚みを測定し、その平均値 b' を求める。このようにして得られた負極集電体の厚みの平均値に、先んじて判定した負極の層数を掛け合わせて得られた積を、負極集電体の厚みの合計 b とする。

40

【 0 0 3 9 】

次いで、分解したセパレータの任意の部位から、 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 角の試料を 5 つ切り出す。切り出した 5 つの試料の中央の厚みを測定し、その平均値 S を求める。このようにして得られたセパレータの厚みの平均値 S に、先んじて判定したセパレータの層数を掛け合わせるにより、セパレータの厚みの合計 S_{total} を算出する。

【 0 0 4 0 】

以上のようにして求めた正極の厚みの合計 D_{total} 、負極の厚みの合計 E_{total} 及びセパレータの厚みの合計 S_{total} とを合計し、その和を平坦部における電極群の厚み a とする。

【 0 0 4 1 】

50

上記厚みの測定には、最小0.5 μm程度の測定が可能なデジマチックインジケータを使用する。

【0042】

なお、上記方法により正極の厚みD及び負極の厚みEを算出する際に取り出す5つの試料は、それぞれ、正極の両面に正極層が形成されている部分、及び負極の両面に負極層が形成されている部分から切り出す。すなわち、正極の厚みD及び負極の厚みEの平均値は、片面のみに電極層が形成されている部分を用いずに算出する。

【0043】

次に、第1の実施形態に係る捲回型電極群をより詳細に説明する。

【0044】

第1の実施形態に係る捲回型電極群は、正極、負極及びセパレータを含む。

【0045】

正極は、正極集電体と、その片面又は両面上に形成された正極層とを含むことができる。正極集電体は、表面に正極層が形成されていない部分を含むことができる。このような部分は、正極集電タブとして働くことができる。

【0046】

正極層は、正極活物質を含むことができる。正極層は、必要に応じて、導電剤及び結着剤を含むことができる。

【0047】

負極は、負極集電体と、その上に形成された負極層とを含んでいる。負極層は、負極集電体の片面に形成されていてもよいし、両面に形成されていてもよい。

【0048】

負極層は、リチウムチタン複合酸化物を含む。リチウムチタン複合酸化物は負極活物質として働くことができる。リチウムチタン複合酸化物は、例えばスピネル構造を有するチタン酸リチウム（例えば $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ （xは、充放電状態により0 < x < 3の範囲内で変化し得る））、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム（例えば $Li_{2+y}Ti_3O_7$ （yは、充放電状態により0 < y < 3の範囲内で変化し得る））等を挙げることができる。なお、上記一般式においては、酸素のモル比をスピネル型（ $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ）では12、ラムスデライト型（ $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ）では7と形式的に示しているが、酸素のモル比は酸素ノンストイキメトリー等の影響によって変化し得る。

【0049】

また、本明細書においては、リチウムチタン複合酸化物は、リチウムチタン複合酸化物の構成元素の一部を異種元素で置換したリチウムチタン複合酸化物も包含する。

【0050】

リチウムチタン複合酸化物は、Li吸蔵電位が0.4V（vs. Li/Li⁺）以上であることが好ましい。0.4V（vs. Li/Li⁺）よりも卑な電位でリチウムを吸蔵する負極活物質では、例えば黒鉛及びリチウム金属などと同様に、大電流での入出力を繰り返すと負極表面上に金属リチウムが析出し、これがデンドライド状に成長し得る。

【0051】

正極、負極及びセパレータは、セパレータを介して正極層と負極層とが対向するように積層されている。また、このようにして形成された積層体は、捲回及びプレスされて、捲回型電極群を形成している。

【0052】

以下、正極、負極及びセパレータについて説明する。

【0053】

1) 正極

正極集電体としては、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔を用いることが好ましく、平均結晶粒径は50 μm以下、より好ましくは30 μm以下、更に好ましくは5 μm以下であることが望ましい。このような平均結晶粒径を有するアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔からなる集電体は、強度を飛躍的に増大させることができ、正極を高いプ

10

20

30

40

50

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。

【0054】

アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の平均結晶粒径は、材料組成、不純物、加工条件、熱処理履歴ならび焼なましの加熱条件など多くの因子に複雑に影響され、製造工程の中で、これらの諸因子を組み合わせて調整することができる。

【0055】

アルミニウム箔および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 $15\ \mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム箔の純度は 99% 以上が好ましい。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素、などの元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は 1% 以下にすることが好ましい。

10

【0056】

正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、高い電池電圧が得られるリチウムマンガン複合酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)とリチウムコバルト複合酸化物(Li_yCoO_2)との混合物を用いることができる。なお、上記一般式において、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ の範囲内にあることが好ましい。また、電圧は低くなるが、高い容量を得られるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{Li}_z\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_2$)を用いる事もできる。なお、上記一般式において、 $0.9 < z < 1.25$ 、 $0 < a < 0.3$ 、 $0 < b < 0.45$ 、 $0 < c < 0.1$ である事が好ましく、MはMg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ca及びSnの郡から選ばれる少なくとも一つを含む。

20

【0057】

結着剤は、正極活物質、導電剤、及び正極集電体を結着させるために必要に応じて用いられる。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、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリイミド、ポリアミドなどを挙げることができる。

【0058】

正極導電剤は、集電性能を高め、且つ正極活物質と正極集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて用いられる。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、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン等を挙げることができる。

30

【0059】

正極は、例えば、以下のようにして作製することができる。まず、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て、スラリーを調製する。この際、正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 $80\sim 95$ 重量%、導電剤 $3\sim 18$ 重量%、結着剤 $2\sim 17$ 重量%にすることが好ましい。次に、調製したスラリーを、正極集電体に塗布し、塗膜を乾燥させて、正極層を得る。次いで、この正極層をプレスに供することにより、正極が得られる。

或いは、正極は、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、正極活物質含有層として用いても良い。

正極密度は、 $2.8\ \text{g/cc}$ 以上にすることが好ましい。

40

【0060】

2) 負極

負極集電体は、 $1.0\ \text{V}$ 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アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であることが好ましい。

【0061】

結着剤は、負極活物質、導電剤、及び負極集電体を結着させるために必要に応じて用いられる。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、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリイミド、ポリアミドなどを挙げることができる。

【0062】

50

負極導電剤は、集電性能を高め、且つ負極活物質と負極集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて用いられる。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、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン等を挙げることができる。

【0063】

負極は、例えば、以下のようにして作製することができる。まず、負極活物質、負極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁して、スラリーを調製する。この際、負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、負極活物質70～96重量%、導電剤2～28重量%および結着剤2～28重量%にすることが好ましい。導電剤は、2重量%以上の割合で配合することにより高い集電性能による優れた大電流特性が得られる。また、結着剤量が2重量%未満であると、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。一方、高容量化の観点から、負極導電剤及び結着剤は各々28重量%以下であることが好ましい。

10

ついで、このようにして調製したスラリーを、負極集電体に塗布し、塗膜を乾燥させて、負極層を得る。次いで、この負極層をプレスすることによって、負極を得ることができる。

或いは、負極は、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、負極活物質含有層として用いることで作製することもできる。

負極密度は、2g/cc以上にすることが好ましい。

【0064】

20

3) 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。

【0065】

特に、第1の実施形態に係る捲回型電極群が含むリチウムチタン複合酸化物は、充放電時におけるリチウムデンドライドの析出を抑えることができる。そのおかげで、第1の実施形態に係る捲回型電極群は、薄く且つポロシティの高い不織布をセパレータとして用いることができる。薄く且つポロシティの高い不織布をセパレータとして用いることにより、第1の実施形態に係る捲回型電極群は、非水電解質電池の入出力特性の更なる向上を達成することができる。

30

【0066】

第1の実施形態に係る捲回型電極群は、電極群の平坦部分の厚みa [mm]、平坦部分の負極集電体の厚みの合計b [mm]、正極の厚みD [μm]及び負極の厚みE [μm]が関係式(1) $10 < a/b < 16$ 、関係式(2) $0.7 < D/E < 1.4$ 及び関係式(3) $E < 85$ を満たす。これらの結果、第1の実施形態に係る捲回型電極群は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができる。

【0067】

(第2の実施形態)

第2の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第1の実施形態に係る捲回型電極群と、非水電解質とを具備する。

40

【0068】

第2の実施形態に係る非水電解質電池が具備する非水電解質は、電極群に含浸され得る。

【0069】

第2の実施形態に係る非水電解質電池は、外装材を更に具備することができる。外装材は、電極群及び非水電解質を収容することができる。

【0070】

外装材は、正極端子及び負極端子を備えることができる。正極端子は、例えば正極の正極集電タブに接続することができる。負極端子は、例えば負極の負極集電タブに接続する

50

ことができる。正極集電タブは、先に説明したように正極集電体の一部であってもよいし、又は正極集電体とは別体でもよい。同様に、負極集電タブは、先に説明したように負極集電体の一部であってもよいし、又は負極集電体とは別体であってもよい。

【0071】

以下に、非水電解質、外装材、正極端子及び負極端子について説明する。

【0072】

1) 非水電解質

非水電解質としては、電解質を非水溶媒に溶解し調整される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料とを複合化したゲル状非水電解質等を挙げることができる。

【0073】

電解質は、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) などのリチウム塩を挙げることができる。これらの電解質は、単独または2種類以上を混合したものでよい。

【0074】

電解質は、有機溶媒に対して $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ の範囲で溶解させることが好ましい。

【0075】

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) などの環状エーテル、ジメトキシエタン (DME) などの鎖状エーテル、 γ -ブチロラクトン (BL)、アセトニトリル (AN)、スルホラン (SL) 等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

【0076】

ゲル状非水電解質に用いる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)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等を挙げることができる。

【0077】

2) 外装材

外装材としては、肉厚 0.2 mm 以下のラミネートフィルムや、肉厚 0.5 mm 以下の金属製容器が挙げられる。肉厚 0.2 mm 以下であるとより好ましい。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、及び積層型等が挙げられる。なお、無論、携帯用電子機器等に積載される小型電池の他、二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池でも良い。

【0078】

ラミネートフィルムとしては、例えば、樹脂フィルム間に金属層を介在した多層フィルムが用いることができる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えばポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ナイロン、又は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。

【0079】

金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等から作られるものを用いることができる。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。アルミニウムまたはアルミニウム合金において鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は 100 ppm 以下にすることが、高温環境下での長期信頼性、放熱

10

20

30

40

50

性を飛躍的に向上させる上で好ましい。

【0080】

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器は、平均結晶粒径が50 μm以下、より好ましくは30 μm以下、さらに好ましくは5 μm以下であることが望ましい。平均結晶粒径を50 μm以下とすることによって、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器の強度を飛躍的に増大させることができ、容器のより一層の薄肉化が可能になる。その結果、軽量かつ高出力で長期信頼性に優れた車載等に適切な非水電解質電池を実現することができる。

【0081】

3) 正極端子及び負極端子

正極端子は、直接又は例えば正極リードを介して、正極に電氣的に接続され得る。接触抵抗を低減するために、直接接続する部材の材料は同じものであることが好ましい。

【0082】

同様に、負極端子は、直接又は例えば負極リードを介して、正極に電氣的に接続され得る。接触抵抗を低減するために、直接接続する部材の材料は同じものであることが好ましい。

【0083】

次に、図面を参照しながら、第2の実施形態に係る非水電解質電池の幾つかの例を、より詳細に説明する。

【0084】

まず、第2の実施形態に係る第1の例の非水電解質電池について、図5及び図6を参照しながら説明する。

【0085】

図5は、第2の実施形態に係る第1の例の非水電解質電池の概略断面図である。図6は、図5のB部の拡大断面図である。

【0086】

図5及び図6に示す非水電解質電池10は、捲回型電極群1と、図示しない非水電解質とを具備している。

【0087】

捲回型電極群1は、図6に示すように、正極2、負極3及びセパレータ4を含んでいる。正極2は、正極集電体21とその上に形成された正極層22とを含んでいる。負極3は、負極集電体31とその上に形成された負極層32とを含んでいる。負極3の最外殻に位置する部分は、図6に示すように、負極集電体31の片面のみに負極層32が形成されている。負極3のその他の部分は、負極集電体31の両面に負極層32が形成されている。

図6に示すように、電極群1において、正極2と負極3とは、セパレータ4を介して層状に構成されている。具体的には、正極層22と負極層32とが、セパレータ4を間に挟んで対向している。

【0088】

図5に示すように、捲回型電極群1の外周端近傍において、外側に位置する負極集電体31に負極端子7が接続されており、内側に位置する正極集電体21に正極端子6が接続されている。

【0089】

図5に示すように、電極群1は、外装材5の中に収納されている。図示していないが、非水電解質も外装材5内に収納されており、電極群1に含浸されている。

【0090】

電極群1に接続された正極端子6及び負極端子7は、それぞれの一部が、外装材5の外に引き出されている。

【0091】

次に、第2の実施形態に係る第2の例の非水電解質電池について、図7及び図8を参照しながら詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

図 7 は、第 2 の実施形態に係る第 2 の例の非水電解質電池の概略透視斜視図である。図 8 は、図 7 の C 部の拡大断面図である。

【 0 0 9 3 】

図 7 及び図 8 に示す非水電解質電池 1 0 は、捲回型電極群 1 と、図示しない非水電解質とを具備している。

【 0 0 9 4 】

捲回型電極群 1 は、図 8 に示すように、図 5 及び図 6 に示す非水電解質電池 1 0 が具備する捲回型電極群 1 と同様に、正極 2、負極 3 及びセパレータ 4 が積層された構造を有する。正極 2、負極 3 及びセパレータ 4 の詳細な説明については、第 1 の例の非水電解質電池の説明を参照されたい。

10

【 0 0 9 5 】

図 7 及び図 8 に示す捲回型電極群 1 においては、正極集電体 2 1 のうち表面に正極層 2 2 が形成されていない部分 2 3 が、電極群 1 から延出している。この部分 2 3 は、正極集電タブとして働く。同様に、負極集電体 3 1 のうち表面に負極層 3 2 が形成されていない部分 3 3 が、電極群 1 から延出している。この部分 3 3 は負極集電タブとして働く。正極集電タブ 2 3 と負極集電タブ 3 3 とは、互いに逆向きに電極群 1 から延出している。

【 0 0 9 6 】

図 7 及び図 8 に示す非水電解質電池 1 0 は、正極リード 6 1 及び負極リード 7 1 を更に具備している。図 7 に示すように、正極リード 6 1 は、正極集電タブ 2 3 を挟み込むようにして、これに電氣的に接続されている。同様に、負極リード 7 1 は、負極集電タブ 3 3 を挟み込むようにして、これに電氣的に接続されている。

20

【 0 0 9 7 】

図 7 及び図 8 に示す非水電解質電池 1 0 は、有底矩形筒体形状の外装材 5 を更に具備している。捲回型電極群 1、正極リード 6 1 及び負極リード 7 1 は、この外装材 5 内に収容されている。

【 0 0 9 8 】

外装材 5 は、蓋体 5 a を含んでいる。蓋体 5 a には、正極端子 6 及び負極端子 7 が、それぞれ、ガラス材 8 を介在するハーメティックシールにより挿着されている。正極端子 6 は、正極リード 6 1 に電氣的に接続されている。負極端子 7 は、負極リード 7 1 に電氣的に接続されている。蓋体 5 a は、注液口 5 b を更に含んでいる。注液孔 5 b は、非水電解質を外装材 5 内に注入した後、図示しない封止材で封止される。

30

【 0 0 9 9 】

第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、第 1 の実施形態に係る捲回型電極群を具備するので、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができ、更には優れた寿命特性を示すことができる。

【 0 1 0 0 】

そして、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、このように長寿命であり安全性に優れた非水電解質電池であるため、特に車載用電池として適している。

【 0 1 0 1 】

40

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態によると、電極群が提供される。この電極群は、積層体を含む。積層体は、正極、一層又は複数層の負極及びセパレータを具備する。一層又は複数層の負極は、それぞれ、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを含む。負極層はリチウムチタン複合酸化物を含む。第 3 の実施形態に係る電極群は、下記の関係式 (I) ~ (I I I) を満たす。

【 0 1 0 2 】

$$\begin{array}{ll}
 1 0 & a_1 / b_1 & 1 6 & (I) \\
 0 . 7 & D_1 / E_1 & 1 . 4 & (I I) \\
 E_1 & 8 5 & & (I I I)
 \end{array}$$

50

ここで、 a_1 [mm] は積層体の厚みである。 b_1 [mm] は、積層体が一層の負極を含む場合は一層の負極集電体の厚みであり、積層体が複数層の負極を含む場合は負極集電体の厚みの合計である。 D_1 [μm] は正極の厚みである。 E_1 [μm] は負極の厚みである。

【0103】

発明者らは、鋭意研究の結果、第1の実施形態に係る捲回型電極群についての上記式(1)~(3)と同様の上記式(I)~(III)が、捲回型構造に限られない電極群に適用できることが分かった。

【0104】

すなわち、第3の実施形態に係る電極群は、第1の実施形態に係る捲回型電極群についての上記式(1)~(3)と同様の上記式(I)~(III)を満たすおかげで、低充電状態における負極の抵抗を下げるることができる。その結果、第3の実施形態に係る電極群を用いた非水電解質電池は、放電末期でも電流の取出しを容易にすることができ、容量の利用効率を高めることができる。そして、第3の実施形態に係る電極群を用いた非水電解質電池は、上記関係式(I)~(III)を満たすおかげで、低充電状態の負極において、負極層のうち負極集電体に接している部分と負極集電体から最も離れた部分との間の抵抗の差を小さくすることができる。低充電状態において抵抗が平準化した負極を具備する非水電解質電池は、負極集電体への負荷を小さくすることができ、ひいては負極集電体の劣化を防ぐことができる。これらの結果、第3の実施形態に係る電極群を用いた非水電解質電池は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができ、更には優れた寿命特性を示すことができる。

【0105】

比 a_1/b_1 が1.6よりも大きい電極群では、例えば、積層体における負極集電体の厚さが小さ過ぎる場合、又は負極集電体に対する負極層の厚さが厚くなり過ぎている場合を含む。このような電極群では、低充電状態での負極の抵抗が高い。その結果、低充電状態での入出力特性が低下する。一方、比 a_1/b_1 が1.0より小さい電極群は、スラリーの塗工による負極層の形成が難しく、生産性に劣る。

【0106】

比 D_1/E_1 が1.4より大きいということは、正極の厚みが大き過ぎる場合を含む。この場合、正極の抵抗が高くなり過ぎてしまい、そのような電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性が低下する。また、比 D_1/E_1 が1.4より大きいということは、負極の厚みが小さ過ぎる場合も含む。この場合、電池容量が小さくなってしまう。

【0107】

比 D_1/E_1 が0.7より小さいということは、負極の厚みが大き過ぎる場合を含む。この場合、負極の抵抗が高くなり過ぎるだけでなく、低充電状態の負極において抵抗値のばらつきが生じる。その結果、そのような電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性及び寿命特性が低下する。また、比 D_1/E_1 が0.7より小さいということは、正極の厚みが小さ過ぎる場合も含む。この場合、電池容量が小さくなってしまう。

【0108】

負極の厚み E_1 が85 μm よりも大きい場合、負極の抵抗が高くなり、そのような電極群を用いた非水電解質電池の入出力特性が低下する。

【0109】

比 a_1/b_1 は、1.0以上1.4以下であることが好ましく、1.0以上1.3以下であることがより好ましい。比 D_1/E_1 は、0.75以上1.4以下であることが好ましく、0.9以上1.3以下であることがより好ましい。正極の厚み D_1 は、36 μm 以上78 μm 以下であることが好ましい。負極の厚み E_1 は、40 μm 以上60 μm 以下であることが好ましい。

【0110】

なお、負極活物質としての炭素材料は、充放電状態とは無関係に、優れた導電性を示すことができる。そのため、負極活物質として炭素材料を用いる非水電解質電池では、電極

10

20

30

40

50

群の平坦部分の厚み a_1 、負極集電体の厚みの合計 b_1 、正極の厚み D_1 及び負極の厚み E_1 を上記の如く制御しても、低充電状態での入出力特性を向上させることはできない。

【0111】

第3の実施形態の電極群は、例えば、積層型の電極群でもよい。積層型の電極群は、例えば、一層又は複数層の正極、一層又は複数層の負極、及び一層又は複数層のセパレータを含む積層体を具備することができる。正極及び負極は、セパレータを間に挟んで、互いに対向することができる。

【0112】

第3の実施形態の1つの態様である積層型電極群によると、厚さの小さな負極層を含むことができる。そのため、この態様の積層型電極群は、単位体積当たり、より多くの層の正極及び負極を積層体を含むことができる。したがって、第3の実施形態の1つの態様の積層型電極群によると、より優れた出力特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。

10

【0113】

或いは、第3の実施形態の電極群は、例えば、捲回型の電極群でもよい。

【0114】

ここで、第3の実施形態に係る電極群の一態様である積層型電極群における、積層体の厚み a_1 、負極集電体の厚みの合計 b_1 、正極の厚み D_1 及び負極の厚み E_1 を、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0115】

図9は、第3の実施形態に係る一例の電極群の概略斜視図である。図10は、図9の電極群の線分 X - X での概略断面図である。

20

【0116】

図9及び図10に示す電極群1は、積層型の構造を有している。電極群1は、図10に示すように、2層の正極2、2層の負極3、及び5層のセパレータ4を含んでいる。

【0117】

図9及び図10に示す電極群1の積層体12においては、一方の正極2は、正極集電体21と、その両面上に形成された正極層22とを含んでいる。他方の正極2は、正極集電体21と、その片面上に形成された正極層22とを含んでいる。また、一方の負極3は、負極集電体31と、その両面上に形成された負極層32とを含んでいる。他方の負極3は、負極集電体31と、その片面上に形成された負極層32とを含んでいる。図9及び10に示す電極群1の積層体12においては、正極層22と負極層32とがセパレータ4を間に挟んで対向するように、2層の正極2、2層の負極3、及び5層のセパレータ4が積層されている。また、図10に示すように、積層体の最上層及び最下層にセパレータ4が配されている。最下層のセパレータ4は、片面のみに正極層22が形成された正極2の正極集電体21に接している。最上層のセパレータ4は、片面のみに負極層32が形成された負極3の負極集電体31に接している。

30

【0118】

図9及び図10に示す電極群では、負極集電体の厚み b_1 は、負極集電体31の厚みの合計である。すなわち、負極集電体31の厚みの合計 b_1 は、図3に示す負極集電体の厚みの平均値 b_1' に、電極群1の積層体に含まれる負極3の層数をかけたものである。図9及び図10に示す例の電極群1においては、負極集電体31の厚みの合計 b_1 は $2b_1'$ である。

40

【0119】

正極2の厚み D_1 は、図10に示す電極群1の積層体12における正極2の厚みの平均値である。なお、先に説明したように、正極2の厚みは、正極のうち正極集電体の両面に正極層が形成されている部分の平均値である。そのため、例えば、図10に示す最下層の正極2は、厚み D_1 の算出には用いない。

【0120】

同様に、負極3の厚み E_1 は、図10に示す電極群1の積層体12における負極3の厚

50

みの平均値である。なお、先に説明したように、負極 3 の厚みは、負極のうち負極集電体の両面に負極層が形成されている部分の平均値である。そのため、例えば、図 10 に示す最上層の負極 3 は、厚み E_1 の算出には用いない。

【 0 1 2 1 】

図 9 及び図 10 に示す電極群 1 は、正極端子 6 及び負極端子 7 を更に具備している。正極端子 6 は、図示していないが、正極集電体 2 1 に電氣的に接続されている。同様に、負極端子 7 は、図示していないが、負極集電体 3 1 に電氣的に接続されている。

【 0 1 2 2 】

積層型の電極群については、断面から正極、負極及びセパレータの層数を判断すること以外は、第 1 の実施形態において先に説明したのと同様の方法で各寸法を測定することができる。

10

【 0 1 2 3 】

なお、第 3 の実施形態に係る電極群は、図 9 及び図 10 に示すように複数層の負極を含むものに限られない。例えば、第 3 の実施形態に係る電極群は、一層の負極を含むこともできる。この場合、負極集電体の厚み b_1 は、一層の負極集電体の厚み [mm] である。

【 0 1 2 4 】

第 3 の実施形態に係る電極群で用いることができる正極、負極及びセパレータは、第 1 の実施形態に係る捲回型電極群で用いることができるそれらと同様である。

【 0 1 2 5 】

第 3 の実施形態に係る電極群は、積層体の厚み a_1 [mm]、負極集電体の厚み又は厚みの合計 b_1 [mm]、正極の厚み D_1 [μ m] 及び負極の厚み E_1 [μ m] が関係式 (I) $10 a_1 / b_1 \geq 16$ 、関係式 (II) $0.7 D_1 / E_1 \geq 1.4$ 及び関係式 (III) $E_1 \geq 8.5$ を満たす。これらの結果、第 3 の実施形態に係る電極群は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができる。

20

【 0 1 2 6 】

(第 4 の実施形態)

第 4 の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第 3 の実施形態に係る電極群と、非水電解質とを具備する。

【 0 1 2 7 】

第 4 の実施形態に係る非水電解質電池が具備する非水電解質は、電極群に含浸され得る。

30

【 0 1 2 8 】

第 4 の実施形態に係る非水電解質電池は、外装材を更に具備することができる。外装材は、電極群及び非水電解質を収容することができる。

【 0 1 2 9 】

外装材は、正極端子及び負極端子を備えることができる。正極端子は、例えば正極の正極集電タブに接続することができる。負極端子は、例えば負極の負極集電タブに接続することができる。正極集電タブは、先に説明したように正極集電体の一部であってもよいし、又は正極集電体とは別体でもよい。同様に、負極集電タブは、先に説明したように負極集電体の一部であってもよいし、又は負極集電体とは別体であってもよい。

40

【 0 1 3 0 】

第 4 の実施形態に係る非水電解質電池で用いることができる非水電解質、外装材、正極端子及び負極端子は、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池で用いることができるそれらと同様である。

【 0 1 3 1 】

次に、図面を参照しながら、第 4 の実施形態に係る非水電解質電池の例を、より詳細に説明する。

【 0 1 3 2 】

図 11 は、第 4 の実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略透視斜視図である。

【 0 1 3 3 】

50

図 1 1 に示す非水電解質電池 1 0 は、電極群 1 と、図示しない非水電解質と、外装体 5 とを具備している。

【 0 1 3 4 】

電極群 1 は、図 9 及び図 1 0 を参照しながら説明した積層型の電極群 1 である。

【 0 1 3 5 】

電極群 1 は、正極端子 6 及び負極端子 7 のそれぞれの一部が外装材 5 の外に引き出された状態で、外装体 5 に収容されている。図示していないが、非水電解質も外装材 5 内に収納されており、電極群 1 に含浸されている。

【 0 1 3 6 】

第 4 の実施形態に係る非水電解質電池は、図 1 1 に示す構造に限られない。例えば、第 4 の実施形態に係る非水電解質電池は、図 5 及び図 6、並びに図 7 及び図 8 にそれぞれ示す構造と同様の構造を有することもできる。

【 0 1 3 7 】

第 4 の実施形態に係る非水電解質電池は、第 3 の実施形態に係る電極群を具備するので、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができ、更には優れた寿命特性を示すことができる。

【 0 1 3 8 】

そして、第 4 の実施形態に係る非水電解質電池は、このように長寿命であり安全性に優れた非水電解質電池であるため、特に車載用電池として適している。

【 0 1 3 9 】

[実施例]

以下に実施例を説明する。なお、以下の実施例及び比較例では、同じ質量の非水電解質電池を作製した。

【 0 1 4 0 】

(比較例 1)

比較例 1 では、以下に示す手順で、図 5 及び図 6 に示す非水電解質電池 1 0 を作製した。

【 0 1 4 1 】

< 正極の作製 >

正極活物質としての 7 5 重量%のリチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 粉末、正極活物質としての 1 8 重量%のリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末、導電剤としての 2 重量%のアセチレンブラック、導電剤としての 2 重量%のグラファイト、及び結着剤としての 3 重量%のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、溶媒としての N - メチルピロリドン (NMP) に投入し混合して、スラリーを調製した。このスラリーを厚さが 1 5 μm であり、平均結晶粒子径が 3 0 μm であるアルミニウム箔からなる正極集電体 2 1 の両面に塗布した。塗膜の目付量は、片面あたり 1 5 0 g/m^2 とした。その後、塗膜を乾燥させて正極層 2 2 とし、この正極層 2 2 を正極集電体 2 1 と共にプレスした。かくして、圧延した正極 2 を作製した。

【 0 1 4 2 】

< 負極の作製 >

負極活物質として、Li 吸蔵電位が 1 . 5 5 V (vs . Li / Li⁺) であるスピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるチタン酸リチウムを用意した。9 1 重量%のこの負極活物質、導電剤としての 5 重量%のグラファイト、及び結着剤としての 4 重量%のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、溶媒としての 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が 1 5 μm であり、平均結晶粒子径が 3 0 μm であるアルミニウム箔からなる負極集電体 3 1 の両面に塗布した。塗膜の目付量は、片面あたり 8 0 g/m^2 とした。その後、塗膜を乾燥させて負極層 3 2 とし、この負極層 3 2 を負極集電体 3 1 と共にプレスした。かくして、圧延した負極 3 を作製した。

【 0 1 4 3 】

< 電極群の作製 >

10

20

30

40

50

次いで、セルロース製の多孔質フィルムからなる、厚さが $20 \mu\text{m}$ である 2 枚の帯状のセパレータ 4 を用意した。セパレータ 4 は、不織布であった。

【0144】

上記のようにして作製した正極 2、一枚のセパレータ 4、上記のようにして作製した負極 3 及びもう一枚のセパレータ 4 をこの順に積層して積層体 12 を得た。次いで、この積層体を渦巻き状に捲回した。この捲回体を約 120° で加熱プレスして、電極群 1 を作製した。得られた電極群 1 を、外装材 5 に収納し、約 95°C で 8 時間真空乾燥を施した。

【0145】

得られた電極群 1 は、図 1 に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 108 mm であり、図 1 に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 73.63 mm であった。

10

【0146】

< 液状非水電解質の調製 >

プロピレンカーボネート (PC) とジエチルカーボネート (DEC) との混合溶媒 (体積比率 $30:70$) に、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/L の濃度で、及び四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を 0.5 mol/L の濃度で溶解することにより、液状非水電解質を調製した。

【0147】

< 非水電解質電池の作製 >

液状非水電解質を注入した後、完全密閉することにより、比較例 1 の非水電解質電池 10 を作製した。

20

【0148】

なお、以上に説明した正極 2 のプレス、負極 3 のプレス及び電極群 1 のプレスでは、電極群 1 の平坦部 F の厚み a 、平坦部分 F における負極集電体 31 の厚みの合計 b 、正極の厚み D 及び負極の厚み E が以下の表 1 に示す値となるように条件を調整して圧延を行った。以下に説明する各実施例及び比較例においても、各厚みが以下の表 1 に示すそれぞれの値となるように、プレス条件を調整した。

【0149】

(比較例 2)

比較例 2 では、以下の点以外は比較例 1 と同様の手順で、比較例 2 の非水電解質電池 10 を作製した。比較例 2 では、正極活物質としての $75 \text{ 重量}\%$ のリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物粉末、正極活物質としての $18 \text{ 重量}\%$ のリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末、導電剤としての $2 \text{ 重量}\%$ のアセチレンブラック、導電剤としての $2 \text{ 重量}\%$ のグラファイト、及び導電剤としての $3 \text{ 重量}\%$ のポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、溶媒としての 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。また、正極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 100 g/m^2 とした。そして、負極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 100 g/m^2 とした。

30

【0150】

比較例 2 の非水電解質電池 10 の電極群 1 は、図 1 に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 111 mm であり、図 1 に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 95.66 mm であった。

40

【0151】

(実施例 1)

実施例 1 では、正極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 60 g/m^2 としたことと、負極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 35 g/m^2 としたことと以外は比較例 1 と同様の手順で、実施例 1 の非水電解質電池 10 を作製した。

【0152】

実施例 1 の非水電解質電池 10 の電極群 1 は、図 1 に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 111 mm であり、図 1 に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 95.10 mm であった。

【0153】

50

(実施例2)

実施例2では、正極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 60 g/m^2 としたことと、負極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 40 g/m^2 としたことと以外は比較例1と同様の手順で、実施例2の非水電解質電池10を作製した。

【0154】

実施例2の非水電解質電池10の電極群1は、図1に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 108 mm であり、図1に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 73.58 mm であった。

【0155】

(実施例3)

実施例3では、正極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 50 g/m^2 としたことと、負極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 40 g/m^2 としたことと以外は比較例2と同様の手順で、実施例3の非水電解質電池10を作製した。

【0156】

実施例3の非水電解質電池10の電極群1は、図1に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 111 mm であり、図1に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 95.03 mm であった。

【0157】

(実施例4)

実施例4では、正極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 80 g/m^2 としたことと、負極スラリーの塗膜の目付量を片面あたり 75 g/m^2 としたことと以外は比較例2と同様の手順で、実施例4の非水電解質電池10を作製した。

【0158】

実施例4の非水電解質電池10の電極群1は、図1に示す捲回軸 w に平行な幅 W が 111 mm であり、図1に示す捲回軸 w 及び厚さ a の方向に垂直な高さ H が 95.27 mm であった。

【0159】

(低SOCでの出力試験)

実施例1~4並びに比較例1及び2の非水電解質電池10に対して、以下の手順で、低SOC(低充電状態)での出力試験を行った。

【0160】

まず、電池を 25°C 環境下にてSOC20%に調整した。次いで、このSOC20%の電池を、 25°C の環境下で、 1 C の電流値で 1.8 V まで放電試験を行った。放電の最中、 10 秒間放電した際の電圧を測定した。ここで、 25°C 環境下で 1.0 A の定電流で電池電圧が 2.8 V になるまで充電し、その後 2.8 V の定電圧で1時間充電した後、 1.0 A の定電流で電池電圧が 1.8 V になるまで放電した際の放電容量(Ah)を1時間で割った電流値を 1 C (A)と決めた。

【0161】

次に、電池10を 25°C 環境下でSOC20%に再度調整した。次いで、この電池10に対して、先とは異なる電流値で実施した以外は先と同様の放電試験を行った。放電の最中、 10 秒間放電した際の電圧を測定した。

【0162】

更に、放電試験における電流値を変更した以外は先と同様の手順を3回繰り返した。ここで、最大の電流値は、放電時間が 20 秒以上となる電流値とした。

【0163】

以上のようにして、SOC20%の電池に対して、 25°C の環境下で異なる5つの基準電流値での放電試験を行った。

【0164】

次に、各試験における電流値を x 座標とし、各試験における 10 秒後の電圧値を y 座標として、各試験の結果をプロットした。これらのプロットに対して線形近似を行い、線形

10

20

30

40

50

関数を求めた。求めた線形関数の傾きをセルの抵抗値 T [] とし、切片を SOC 20% での OCV (開回路電圧) V_0 [V] とした。

【0165】

次に、上記のようにして得られたセルの抵抗値 T 及び SOC 20% での開回路電圧 V_0 を式: $(V_0 - 1.8) / T$ に代入し、SOC 20% での最大放電電流値 M [A] を算出した。

【0166】

かくして得られた各電池 10 の最大放電電流値 M を、下限電圧である 1.8 V と掛け合わせた。かくして得られた積を低 SOC での最大出力 [W] とした。この最大出力を各電池 10 の重量で除することにより、低 SOC での単位重量当たりの出力 P [W/kg] を算出した。

10

【0167】

各電池 10 の低 SOC での単位重量当たりの出力 P [W/kg] を、比較例 1 についての値を 1 とした相対値として、以下の表 1 に示す。

【0168】

[電極群の平坦部分の厚み a 、負極集電体の厚みの合計 b 、正極の厚み D 、及び負極の厚み E の測定]

先に説明した方法に従って、電極群 1 の平坦部分 F の厚み a 、負極集電体 3 1 の厚みの合計 b 、正極 2 の厚み D 、及び負極 3 の厚み E を測定した。その結果を以下の表 1 にまとめる。なお、以下の表 1 には、「 a/b 」の値及び「 D/E 」の値も合わせて記載している。

20

【0169】

【表 1】

	a(mm)	b(mm)	D(μ m)	E(μ m)	a/b	D/E	低 SOC での出力 (比較例 1 を 1 とした相対値)
比較例 1	10.63	0.564	77.6	103.4	18.8	0.75	1
比較例 2	19.97	1.056	114.4	80	18.9	1.43	1.12
実施例 1	19.57	1.812	58.3	46.3	10.8	1.26	1.72
実施例 2	10.58	0.792	64.4	58.5	13.4	1.10	1.29
実施例 3	19.5	1.788	40.1	49.5	10.9	0.81	1.54
実施例 4	19.63	1.236	66.1	84.7	15.9	0.78	1.3

【 0 1 7 0 】

[結果]

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 4 の電池 1 0 は、比較例 1 及び 2 の電池 1 0 よりも低充電状態での出力特性に優れていた。

【 0 1 7 1 】

実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1 0 は、低充電状態での出力特性に優れているので、低充電状態の負極 3 の抵抗が低いことが分かる。そのおかげで、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1 0 は、低充電状態において、出力特性だけでなく、入力特性にも優れる。また、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池は、低充電状態での出力が優れているので、低充電状態での負極 3 における抵抗が平準化していることが分かる。そのため、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1 0 は、充放電に伴う負極集電体 3 1 への負荷を小さくすることができ、負極集電体 3 1 の劣化を防ぐことができる。これらのおかげで、実施例 1 ~ 4 の非水電解質電池 1

10

20

30

40

50

0 は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

【0172】

一方、比較例1は、Eの値が85 μm よりも大きかった。そのため、比較例1の電池10では、負極3の抵抗が高くなり過ぎ、その結果、低充電状態での出力が低くなったと考えられる。また、比較例1は、a/bの値が16よりも大きかった。そのため、比較例1の電池10では、低充電状態での負極3の抵抗が高くなり、これが低充電状態での出力が低くなった更なる理由であると考えられる。

【0173】

比較例2は、a/bの値が16よりも大きかった。そのため、比較例2の電池では、低充電状態での負極3の抵抗が高くなり、その結果、低充電状態での出力が低くなったと考えられる。また、比較例2では、D/Eの値が1.4よりも大きかった。これは、比較例2の電池10における正極2の厚みが大き過ぎたことが原因であると考えられる。比較例2の電池10では、正極2の厚みが大き過ぎたため、正極2の抵抗が高くなり、その結果、出力が下がったと考えられる。

10

【0174】

(比較例3)

比較例3では、以下に示す手順で、非水電解質電池を作成した。

【0175】

まず、比較例1と同様の手順により作製した正極を、正極塗工部の幅が67 mm、高さが87 mm、集電部の幅が22 mm、高さが10 mmとなるように電極を打ち抜いた。また、比較例1と同様の手順により作製した負極を、負極塗工部の幅が68 mm、高さが88 mm、集電部の幅が22 mm、高さが10 mmとなるように電極を打ち抜いた。かくして、複数の正極及び複数の負極を作製した。

20

【0176】

次に、比較例1で用いたのと同様の複数のセパレータを準備した。これらを、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータ、及び負極の順に積層させて、比較例3の積層体を含む電極群を作製した。積層体12の寸法は、67 mm \times 97 mm \times 2.7 mmであった。

【0177】

このようにして作製した比較例3の電極群を用いたこと以外は比較例1と同様の手順で、比較例3の非水電解質電池を作製した。

30

【0178】

(実施例5)

実施例5では、以下に示す手順で、非水電解質電池を作成した。

【0179】

まず、実施例1と同様の手順で作製した正極を、正極塗工部の幅が67 mm、高さが87 mm、集電部の幅が22 mm、高さが10 mmとなるように電極を打ち抜いた。また、実施例1と同様の手順により作製した負極を、負極塗工部の幅が68 mm、高さが88 mm、集電部の幅が22 mm、高さが10 mmとなるように電極を打ち抜いた。かくして、複数の正極及び複数の負極を作製した。

40

【0180】

次に、実施例1で用いたのと同様の複数のセパレータを準備した。次に、これらを、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層させて、実施例5の積層体を含む電極群を作製した。積層体の寸法は、67 mm \times 97 mm \times 1.4 mmであった。

【0181】

このようにして作製した実施例5の電極群を用いたこと以外は比較例1と同様の手順で、実施例5の非水電解質電池を作製した。

【0182】

50

(低SOCでの出力試験)

実施例5及び比較例3の非水電解質電池に対して、実施例1~4並びに比較例1及び2と同様の手順で、低SOC(低充電状態)での出力試験を行った。その結果を以下の表2に示す。

【0183】

[積層体の厚み a_1 、負極集電体の厚みの合計 b_1 、正極の厚み D_1 、及び負極の厚み E_1 の測定]

先に説明した方法に従って、電極群1の積層体12の厚み a_1 、負極集電体31の厚みの合計 b_1 、正極2の厚み D_1 、及び負極3の厚み E_1 を測定した。その結果を以下の表2にまとめる。なお、以下の表2には、「 a_1/b_1 」の値及び「 D_1/E_1 」の値も合わせて記載している。

10

【0184】

【表2】

	低SOCでの出力 (比較例1を1とした相対値)	
	D_1/E_1	
	a_1/b_1	
	$E_1(\mu\text{m})$	
	$D_1(\mu\text{m})$	
	$b_1(\text{mm})$	
	$a_1(\text{mm})$	
比較例3	2.63	1.08
実施例5	1.38	1.85

20

30

40

【0185】

[結果]

表2から明らかのように、実施例5の非水電解質電池は、比較例3の非水電解質電池よりも低充電状態での出力特性に優れていた。つまり、実施例5と比較例3との関係は、実

50

施例 1 ~ 4 と、比較例 1 及び 2 との関係と同様であった。

【 0 1 8 6 】

実施例 5 の非水電解質電池は、低充電状態での出力特性に優れているので、低充電状態の負極の抵抗が低いことが分かる。そのおかげで、実施例 5 の非水電解質電池は、低充電状態において、出力特性だけでなく、入力特性にも優れる。また、実施例 5 の非水電解質電池は、低充電状態での出力が優れているので、低充電状態での負極における抵抗が平準化していることが分かる。そのため、実施例 5 の非水電解質電池は、充放電に伴う負極集電体への負荷を小さくすることができ、負極集電体の劣化を防ぐことができる。これらのおかげで、実施例 5 の非水電解質電池は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができると共に、優れた寿命特性を示すことができる。

10

【 0 1 8 7 】

一方、比較例 3 は、 E_1 の値が $85 \mu\text{m}$ よりも大きかった。そのため、比較例 3 の電池では、負極の抵抗が高くなり過ぎ、その結果、低充電状態での出力が低くなったと考えられる。また、比較例 3 は、 a_1 / b_1 の値が 1.6 よりも大きかった。そのため、比較例 1 の電池では、低充電状態での負極の抵抗が高くなり、これが低充電状態での出力が低くなった更なる理由であると考えられる。

【 0 1 8 8 】

以上述べた少なくとも 1 つの実施形態又は実施例によると、捲回型電極群が提供される。この電極群は、電極群の平坦部分の厚み a [mm]、平坦部分の負極集電体の厚みの合計 b [mm]、正極の厚み D [μm] 及び負極の厚み E [μm] が関係式 (1) $10 \leq a / b \leq 1.6$ 、関係式 (2) $0.7 \leq D / E \leq 1.4$ 及び関係式 (3) $E \leq 85$ を満たす。これらの結果、この捲回型電極群は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができる。

20

【 0 1 8 9 】

また、以上に述べた少なくとも 1 つの実施形態又は実施例によると、電極群が提供される。この電極群は、積層体の厚み a_1 [mm]、負極集電体の厚み又は厚みの合計 b_1 [mm]、正極の厚み D_1 [μm] 及び負極の厚み E_1 [μm] が関係式 (I) $10 \leq a_1 / b_1 \leq 1.6$ 、関係式 (II) $0.7 \leq D_1 / E_1 \leq 1.4$ 及び関係式 (III) $E_1 \leq 85$ を満たす。これらの結果、この電極群は、低充電状態で優れた入出力特性を示すことができる。

30

【 0 1 9 0 】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

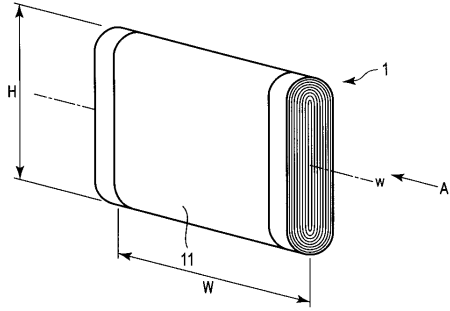
【 符号の説明 】

【 0 1 9 1 】

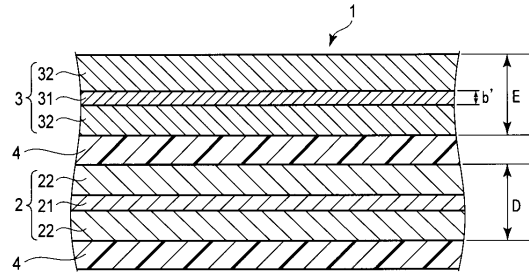
1 ... 電極群、1 1 ... 絶縁テープ、1 2 ... 積層体、2 ... 正極、2 1 ... 正極集電体、2 2 ... 正極層、2 3 ... 正極集電タブ、3 ... 負極、3 1 ... 負極集電体、3 2 ... 負極層、3 3 ... 負極集電タブ、4 ... セパレータ、5 ... 外装材、5 a ... 蓋体、5 b ... 注液口、6 ... 正極端子、6 1 ... 正極リード、7 ... 負極端子、7 1 ... 負極リード、8 ... ガラス材、1 0 ... 非水電解質電池。

40

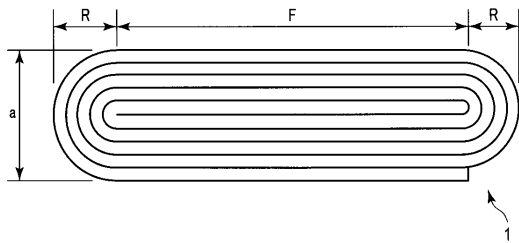
【図1】



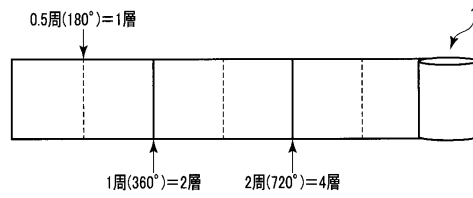
【図3】



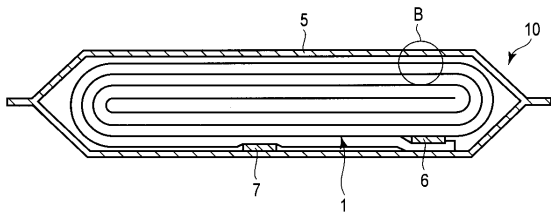
【図2】



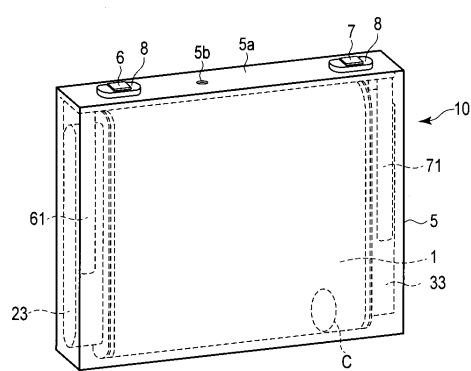
【図4】



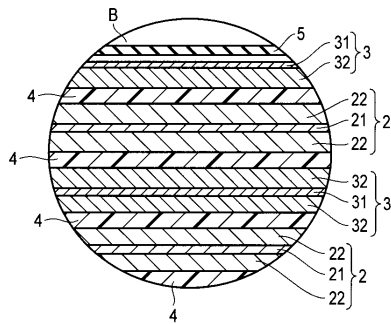
【図5】



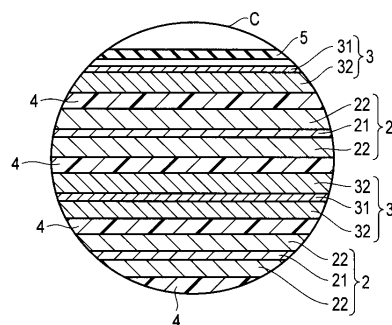
【図7】



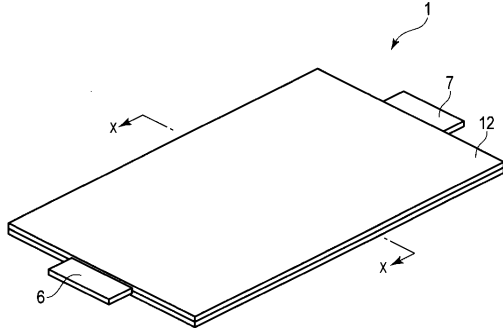
【図6】



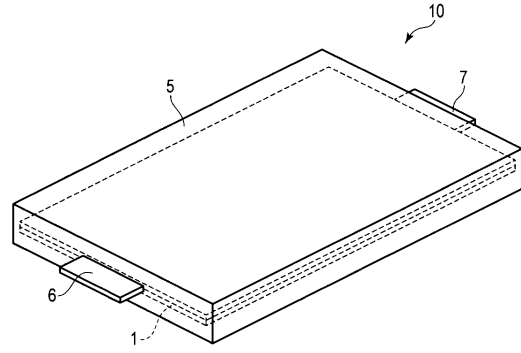
【図8】



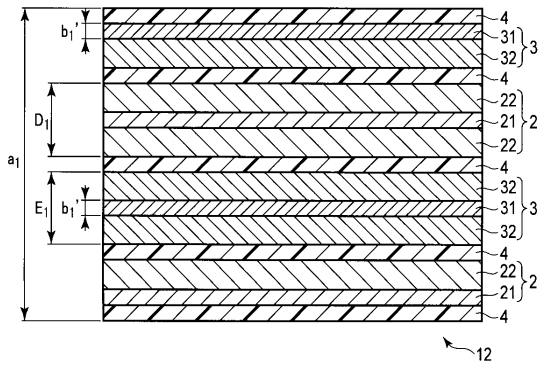
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 M 4/131 (2010.01) H 0 1 M 4/131

- (72)発明者 村司 泰章
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 根岸 信保
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 篠田 達也
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 竹下 功一
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 川村 公一
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 橋本 達也
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開2001-143702(JP,A)
 特開2007-335308(JP,A)
 特開2004-6408(JP,A)
 特開2009-54480(JP,A)
 特開2009-21134(JP,A)
 特開2007-335307(JP,A)
 特開2007-273154(JP,A)
 特開2004-87895(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5
 H 0 1 M 2 / 1 6
 H 0 1 M 4 / 1 3 1
 H 0 1 M 4 / 4 8 5
 H 0 1 M 4 / 6 6
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 7