

(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2012-43709

(P2012-43709A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

| | | |
|--------------------------------------|--------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 10/058 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 5 | 5 H O 2 1 |
| HO 1 M 4/485 (2010.01) | HO 1 M 4/48 1 0 2 | 5 H O 2 9 |
| HO 1 M 2/16 (2006.01) | HO 1 M 2/16 M | 5 H O 5 0 |
| HO 1 M 10/0568 (2010.01) | HO 1 M 2/16 P | |
| HO 1 M 10/0525 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 3 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2010-185483 (P2010-185483)
 (22) 出願日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(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 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (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 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が向上された非水電解質電池を提供することを目的とする。

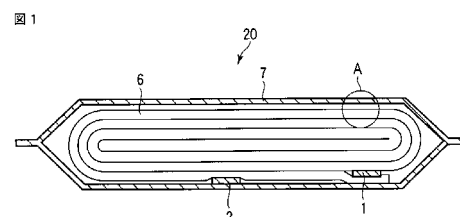
【解決手段】 実施形態によれば、正極層を含む正極と、負極層を含む負極と、正極と負極の間に配置されるセパレータと、リチウム塩を含む非水電解質とを含み、下記(I)式及び(II)式を満たす非水電解質電池が提供される。負極層は、 $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含む。リチウム塩は、50%未満(0%を含む)の濃度の LiPF_6 を含む。

$$1 \quad Q2 / Q1 \quad (I)$$

$$1 \quad C / A \quad 2 \quad (II)$$

ここで、 $Q1$ は、負極の対向部における電気容量であり、 $Q2$ は、正極の対向部における電気容量であり、 A は、負極層の負極の対向部を含む面の面積であり、 C は、正極層の正極の対向部を含む面の面積である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体の少なくとも一方の面上に形成された正極層を含む正極と、
 負極集電体の少なくとも一方の面上に形成された負極層を含む負極と、
 前記正極と前記負極の間に配置されるセパレータと、
 リチウム塩を含む非水電解質とを含み、
 前記負極層に $0.4 \text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な
 負極活物質を含み、
 前記リチウム塩が、 50% 未満 (0% を含む)の濃度の LiPF_6 を含み、
 下記(I)式及び(II)式を満たすことを特徴とする非水電解質電池：

$$\frac{1}{1} \frac{Q_2}{Q_1} \quad (I)$$

$$\frac{1}{1} \frac{C}{A} \frac{2}{2} \quad (II)$$

ここで、前記負極層の前記セパレータを介して前記正極と対向する部分が負極の対向部であり、前記正極層の前記セパレータを介して前記負極と対向する部分が正極の対向部であり、

Q_1 は、前記負極の対向部における電気容量であり、

Q_2 は、前記正極の対向部における電気容量であり、

A は、前記負極層の前記負極の対向部を含む面の面積であり、

C は、前記正極層の前記正極の対向部を含む面の面積である。

【請求項 2】

前記リチウム塩が LiBF_4 を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記リチウム塩が、 33.3% 以下の濃度の LiPF_6 を含むことを特徴とする、請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

前記リチウム塩が、 20% 以下の濃度の LiPF_6 を含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記非水電解質中の前記リチウム塩の濃度が 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下である、請求項 4 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

前記負極活物質がスピネル構造を有するチタン酸リチウムを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の非水電解質電池。

【請求項 7】

前記セパレータが金属酸化物の微粒子を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境に対する意識の高まりから、電動自転車、電動バイク及びフォークリフトなどの電動車の動力として二次電池を使用することが増えている。電動車に搭載される電池は、高い安全性、長寿命、急速充電性能が要求される。そのような要求を満たす電池として、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。特にリチウムチタン複合酸化物のような電位の高い活物質を負極に用いた電池は、寿命特性、安全性、急速充電性に関して、カーボン負極を用いた電池よりも優れている。しかしながら、リチウムチタン複合酸化物を用いた電池はサイクル寿命が短いという問題があり、さらなる長寿命化が期待されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平10-69922号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

サイクル寿命が向上された非水電解質電池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】

【0005】

10

実施形態によれば、正極と、負極と、前記正極と前記負極の間に配置されるセパレータと、リチウム塩を含む非水電解質とを含み、下記(I)式及び(II)式を満たすことを特徴とする非水電解質電池が提供される。正極は、正極集電体の少なくとも一方の面上に形成された正極層を含む。負極は、負極集電体の少なくとも一方の面上に形成された負極層を含む。前記負極層は、 $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含む。前記リチウム塩は、50%未満(0%を含む)の濃度の LiPF_6 を含む。

【0006】

1 Q2 / Q1 (I)

1 C / A 2 (II)

20

ここで、前記負極層の前記セパレータを介して前記正極と対向する部分が負極の対向部であり、前記正極層の前記セパレータを介して前記負極と対向する部分が正極の対向部であり、Q1は、前記負極の対向部における電気容量であり、Q2は、前記正極の対向部における電気容量であり、Aは、前記負極層の前記負極の対向部を含む面の面積であり、Cは、前記正極層の前記正極の対向部を含む面の面積である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】扁平型非水電解質電池の断面模式図。

【図2】図1のA部の拡大断面図。

【図3】電極の一部を抜粋した平面図。

30

【図4】電極の一部を抜粋した斜視図。

【図5】捲回電極群の巻き終り部分の拡大模式図。

【図6】捲回電極群の巻き始め部分の拡大模式図。

【図7】円筒形状の捲回電極群の断面図。

【図8】円筒形状の捲回電極群の展開図。

【図9】円筒形状の捲回電極群の平面図。

【図10】扁平形状の捲回電極群の断面図。

【図11】コイン型の電極群の展開図。

【図12】コイン型の電極群の分解断面図。

【図13】コイン型の電極群の平面図。

40

【図14】積層型の電極群の分解断面図。

【図15】積層型の電極群の展開図。

【図16】積層型の電極群の平面図。

【図17】角型非水電解質電池の外観を示す斜視図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明者らは鋭意研究した結果、リチウムチタン複合酸化物のような電位の高い活物質を負極に用い、また、正極が負極よりも大きく、正極に負極と対向しない部分が存在する場合、正極が溶出することを見出した。さらに、正極面積と負極面積が同じであっても、負極エッジに近い部分の正極が溶出されることが分かった。正極の溶出は、非水電解質の

50

支持塩として用いられる LiPF_6 が負極エッジにおいて分解することにより生成されたフッ酸の影響によるものである。正極が溶出すると、溶出した金属が負極上で析出し、サイクル時の容量が劣化する他、セパレータが破損して短絡が生じる可能性がある。

【0009】

しかしながら、本実施形態によれば、正極の溶出を抑制することにより、サイクル時の容量劣化を抑制し、サイクル寿命を向上させることが可能である。

【0010】

以下、実施の形態について、図面を参照して説明する。なお、重複する説明は省略する。また、各図は実施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を参酌して適宜、設計変更することができる。

10

【0011】

本実施形態の非水電解質電池は、正極集電体の少なくとも一方の面上に形成された正極層を含む正極と、負極集電体の少なくとも一方の面上に形成された負極層を含む負極と、前記正極と前記負極の間に配置されるセパレータと、リチウム塩を含む非水電解質とを含む。前記負極層は、 $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含む。前記リチウム塩は、非水電解質中に含まれるリチウム塩の濃度を100%としたとき、50%未満(0%を含む)の濃度の LiPF_6 を含む。

【0012】

さらに、本実施形態の非水電解質電池は、下記(I)式及び(II)式を満たす：

20

$$\frac{1}{1} \frac{Q_2}{C} / \frac{Q_1}{A} \quad (I)$$

$$\frac{1}{1} \frac{C}{A} / \frac{A}{2} \quad (II)$$

ここで、前記負極層の前記セパレータを介して前記正極と対向する部分が負極の対向部であり、前記正極層の前記セパレータを介して前記負極と対向する部分が正極の対向部であり、

Q1は、前記負極の対向部における電気容量であり、

Q2は、前記正極の対向部における電気容量であり、

Aは、前記負極層の前記負極の対向部を含む面の面積であり、

Cは、前記正極層の前記正極の対向部を含む面の面積である。

【0013】

30

図1は、扁平型非水電解質二次電池20の断面模式図である。図2は、図1のA部の拡大断面図である。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から捲回電極群6が構成される。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。

【0014】

図1に示すように、捲回電極群6は、非水電解質(図示せず)が充填された外装材7に収納される。捲回電極群6の外周端近傍において、負極4には負極端子2が電氣的に接続され、正極3には正極端子1が電氣的に接続されている。

【0015】

捲回電極群6の構成について、さらに詳細に説明する。図2に示すように、正極3と負極4はセパレータ5を介し、層状に構成されている。負極4は、外層から、負極層4b、負極集電体4a、負極層4bの順で層状に構成される。正極3は、正極層3b、正極集電体3a、正極層3bの順で層状に構成されている。

40

【0016】

セパレータ5に接する層は、正極層3bと負極層4bである。便宜のために、この3層のみの模式図を図3及び図4に示す。図3及び図4において、正極層3bと負極層4bは、セパレータ5を介して対向している。図3は、負極層4bの側から見た平面図であり、図4を上から見た場合の図である。図4は、負極層4bとセパレータ5の一部を切欠いた斜視図である。

【0017】

50

図示したように、負極層 4 b は全面がセパレータ 5 を介して正極層 3 b と対向している。一方、正極層 3 b は、一部がセパレータ 5 を介して負極層 4 b と対向しているが、対向していない部分も存在する。

【0018】

本実施形態では、セパレータを介して他極と対向している部分を対向部と称し、対向していない部分を非対向部と称する。具体的には、セパレータを介して正極層 3 b と対向する負極層の部分（正射影が重なる部分）が負極の対向部 8 であり、セパレータを介して負極層 4 b と対向する正極層の部分（正射影が重なる部分）が正極の対向部 9 である。負極層 4 b と対向していない正極層の部分（正射影が重ならない部分）が正極の非対向部 11 である。なお、図 3 及び 4 の例では、負極層 4 b は全面がセパレータを介して正極層 3 b と対向しているため、負極の非対向部は存在しない。

10

【0019】

また、本実施形態において、負極層の負極の対向部を含む面の面積（A）とは、図 3 の例では、対向部 8 の面積である。一方、正極層の正極の対向部を含む面の面積（C）とは、図 4 の例では、対向部 9 及び非対向部 11 を合わせた面積である。即ち、本実施形態において対向部を含む面とは、非対向部が存在しない場合は対向部からなる面を指し、非対向部が存在する場合は対向部と非対向部からなる面を指し、捲回電極群の場合、負極層及び正極層のうち、最外層及び最内層に位置する層の面積を含まないことを意味する。最外層及び最内層の面積を除外するのは、それらの層に含まれる活物質がリチウムイオンの挿入及び脱離に寄与しないためである。

20

【0020】

ここで、最外層が負極層 4 b である場合の最外層とは、図 5 に例示したように、正極層 3 b の巻き終りの端部と対応する負極層 4 b の位置から、負極層 4 b の巻き終りの端部までの間である。図 5 では、最も外側の負極層 4 b の矢印で示した範囲に含まれる部分である。このように、セパレータを介して他方の電極層と対向していないために一方の電極層の対向部を含まない部分を最外層と称する。なお、この最外層は「非対向面」と称することもできる。なお、セパレータ 5 が最も外側に存在する場合は、セパレータ 5 と接している方の電極層がここでいう最外層である。

【0021】

また、最内層が負極層 4 b である場合の最内層とは、図 6 に例示したように、負極層 4 b の巻き始めの端部から、正極の巻き始めの端部までの間である。図 6 では、最も内側の負極層 4 b の矢印で示した範囲に含まれる部分である。このように、セパレータを介して他方の電極層と対向していないために一方の電極層の対向部を含まない部分を最内層と称する。なお、この最内層は「非対向面」と称することもできる。

30

【0022】

最外層及び最内層は、正極層 3 b 及び負極層 4 b のいずれであってもよいが、外側の電極が内側の電極より長いことが好ましい。例えば最外層が負極層 4 b である場合、正極層 3 b が非対向面（正極の対向部を含まない面）を含まないことが好ましい。

【0023】

本実施形態に従って、 $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を用いることにより、高いエネルギー密度を有し、寿命特性、安全性、急速充電性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。電位が 0 V になるとリチウム金属が析出し、デンドライト化などによってサイクル特性が低下する恐れがある。一方、正負極の電位差は大きい方が好ましいため、リチウムイオンを挿入脱離可能な電位はより低い方が好ましい。よって、リチウムイオンを挿入脱離可能な電位が少なくとも $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上である負極を用いる。リチウムイオンを挿入脱離可能な電位が $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 未満である場合、負極のリチウムイオンを挿入脱離可能な電位の上限及び下限と、リチウム金属の析出電位との電位差が小さすぎ、温度によるインピーダンス変化や回路電圧の変化、電流値の変化による過電圧の変化などの影響を受けて負極の電位変化による正極の過充電保護ができないことがある。また、負極のリチウム

40

50

イオンを挿入脱離可能な電位は $2.5 \text{ V (V.S. } \text{Li} / \text{Li}^+)$ 以下であることが、エネルギー密度を確保するために好ましい。

【0024】

さらに、このような負極活物質を用い、正極の対向部における電気容量 (Q_2) と負極の対向部における電気容量 (Q_1) の比 (Q_2 / Q_1) を 1 以上とすることにより、負極の電位変化により充電規制を行うことができる。そのため、正極を過充電から保護することができ、正極の劣化を抑制することが可能である。一方、 Q_2 / Q_1 が 1 未満である場合、正極の劣化が生じ、サイクル時の容量維持率が低下する。また、 Q_2 / Q_1 は、負極の劣化が生じるため 1.5 以下であることが望ましい。

【0025】

またさらに、正極層の正極の対向部を含む面の面積 (C) と負極層の負極の対向部を含む面の面積 (A) の比 (C / A) を 1 以上 2 以下とし、且つ、非水電解質中に含まれるリチウム塩のうち、 LiPF_6 が 50 % 未満の濃度であることによって、正極の溶出を抑制することができる。

【0026】

非水電解質中における電解質の電気伝導度は、水溶液中の電気伝導度に比べて低い。そのため、一般に、定電流充放電時には、各電極中の他極に対向している部分のみが充放電に寄与する。これに対し、定電圧充放電時には、各電極中の他極に対向していない部分も電池反応に寄与することが知られている。

【0027】

リチウムイオン電池では、通常、定電流後定電圧充電 (CC-CV 充電) により充電し、定電流放電 (CC 放電) により放電される。定電流充電中には主に両極が対向している部分においてリチウムイオンの脱挿入が起こる。一方、定電圧充電中は正極から脱離したリチウムイオンが、正極と対向していない負極部分にも挿入される。しかしながら、放電は定電流放電により行われるため、負極においては、正極と対向している部分に挿入されたりリチウムイオンのみが放出され、正極と対向していない部分に挿入されたりリチウムイオンは放出されない。従って、 C / A が 1 未満であると、充放電を繰返した場合、充放電に関与しないリチウムイオンが負極に蓄積し、正極が過充電になる。その結果、サイクル時の容量が大きく低下する。しかしながら、本実施形態に従って、 C / A を 1 以上とすることにより、充放電に関与しないリチウムイオンが負極に蓄積することがなく、正極を過充電から保護することができる。一方、 C / A が 2 を超えると、正極の非対向面が大きすぎ、エネルギー密度が低下するため、 C / A は 2 以下とする。 C / A は、1 以上 1.5 以下であることが好ましく、1 以上 1.3 以下であることがより好ましい。

【0028】

ところで、 C / A が 1 以上である場合、非水電解質に含まれる LiPF_6 が負極エッジ部において分解し、フッ酸が生成することが分かった。このフッ酸は、正極を溶出してサイクル時の容量を劣化させるものである。特に正極の非対向部は、フッ酸によって溶出されやすい。これは、正極の非対向部が、リチウムイオンの脱挿入が起こらないために結晶構造的には未充電であるが、充電状態にある対向部と電氣的に並列に繋がっているために電位としては充電状態であるというアンバランスな状態にあるためと考えられる。

【0029】

電池の作製時に予め負極に金属リチウムを圧着し、電気化学的に負極にリチウムイオンを吸蔵させると、負極にスピネル型リチウムチタン酸化物を用い、電解液に LiPF_6 を単独で用いても、正極の溶出は観察されない。これは、金属リチウムを圧着することで、負極の電位が均一となり、負極エッジ部の電位が安定することでフッ酸が生成されないためと考えられる。換言すると、負極にスピネル型リチウムチタン酸化物を用い、電解液に LiPF_6 を単独で用いた電池では、金属リチウムを圧着しなければ、正極と負極の面積が同等もしくは正極が大きく負極に対向しない正極部分が存在するような場合に正極が溶出すると考えられる。

【0030】

10

20

30

40

50

しかしながら、本実施形態に従って、非水電解質中の LiPF_6 の濃度を、支持塩（即ち、リチウム塩）の50%未満とすることにより、フッ酸の生成を抑制し、その結果、正極溶出を抑制することができる。 LiPF_6 が50%以上の濃度であると、フッ酸の生成量が多くなり、正極の溶出が生じる。 LiPF_6 の濃度は、33.3%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。なお、フッ酸の生成は、リチウムイオンの挿入脱離電位が0.4V (V.S. Li / Li^+) 以上の高電位負極に特異的なものであり、カーボンのような低電位負極を用いた場合は、フッ酸が還元されるため正極の溶出は起こらない。

【0031】

本実施形態ではさらに、非水電解質中にリチウム塩として LiBF_4 を含むことが好ましい。非水電解質中に LiBF_4 が含まれることにより、フッ酸の生成をより抑制することができる。なお、セルの膨れと自己放電容量がわずかに増加するものの、リチウム塩として LiBF_4 のみを用いることもできる。非水電解質中に LiPF_6 が含まれると、セルの膨れと自己放電容量が抑制される。その理由は明らかではないが、 LiPF_6 が電池内部に存在する水分と反応することにより電極表面の被膜を安定化させる効果をもたらし、副反応を抑制するためと考えられる。

【0032】

本実施形態ではさらに、非水電解質中のリチウム塩の濃度が0.5mol/L以上2mol/L以下であることが好ましい。0.5mol/L以上のリチウム塩を含むことにより、活物質表面に十分な Li イオンを供給することができる。一方、リチウム塩の濃度を2mol/L以下とすることにより、電解液の粘度を適切な範囲にすることができる。リチウム塩の濃度は、1mol/L以上2mol/L以下であることがより好ましい。

【0033】

上記の実施形態によれば、0.4V (V.S. Li / Li^+) 以上でリチウムイオンを挿入脱離可能な負極活物質を含み、リチウム塩が、50%未満（0%を含む）の濃度の LiPF_6 を含み、上記(Ⅰ)式及び(Ⅱ)式を満たす正極及び負極を用いることにより、正極が過充電から保護され、且つ正極の溶出が抑制されて、正極のサイクル時の容量劣化が抑制されることにより、サイクル寿命が向上された非水電解質電池を提供することができる。

【0034】

以下に、種々の形状の電極群を例に、対向部、非対向部、最外層及び最内層について具体的に説明する。

図7は、円筒形状の捲回電極群の断面模式図であり、図8は展開図であり、図9は捲回電極群を広げて正極側から見た平面図である。図7に示す電極群は、正極53と負極54とこれらの間に介在されたセパレータ55から構成され、円筒状に捲回されている。正極53と負極54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。正極53と負極54はセパレータ5を介し、層状に構成されている。負極54は、外層から、負極層54b、負極集電体54a、負極層54bの順で層状に構成される。正極53は、正極層53b、正極集電体53a、正極層53bの順で層状に構成されている。この電極群では、最外周及び最内周が正極層53bである。

【0035】

図7及び8に示したように、外側の正極層53bは、巻き始め部分に非対向部56を有し、次いで、セパレータを介して負極54と対向する対向部を有し、次いで、巻き終わり部分に最外層58を有する。一方、内側の正極層53b'は、巻き始め部分に最内層59を有し、次いで、セパレータを介して負極54と対向する対向部を有し、次いで、巻き終わり部分に非対向部57を有する。最外層及び最内層は、図9の平面図に示すように、左右両端に位置する非対向面となる。なお、最外周又は最内周を負極層に代えても同様である。

【0036】

図10は、扁平形状の捲回電極群の断面模式図である。図10に示す扁平形状の捲回電極群は、図7の円筒形状の捲回電極群と同様に、正極53と負極54とこれらの間に介在

10

20

30

40

50

されたセパレータ 5 5 から構成され、扁平形状に捲回されている。正極 5 3 と負極 5 4 の間にセパレータ 5 が介在されることにより、負極 5 4 は正極 5 3 と空間的に離間している。正極 5 3 と負極 5 4 はセパレータ 5 を介し、層状に構成されている。負極 5 4 は、外層から、負極層 5 4 b、負極集電体 5 4 a、負極層 5 4 b の順で層状に構成される。正極 5 3 は、正極層 5 3 b、正極集電体 5 3 a、正極層 5 3 b の順で層状に構成されている。この電極群では、最外周及び最内周が正極層 5 3 b である。

【0037】

図 10 に示したように、外側の正極層 5 3 b は、巻き始め部分に非対向部 5 6 を有し、次いで、セパレータを介して負極 5 4 と対向する対向部を有し、次いで、巻き終わり部分に最外層 5 8 を有する。一方、内側の正極層 5 3 b' は、巻き始め部分に最内層 5 9 を有し、次いで、セパレータを介して負極 5 4 と対向する対向部を有し、次いで、巻き終り部分に非対向部 5 7 を有する。このように、扁平形状の捲回電極群は、円筒形状の捲回電極群と同様に、対向部、非対向部、最内層及び最外層を有する。なお、最外周又は最内周を負極層に代えても同様である。

10

【0038】

図 11 はコイン型の電極群の展開図であり、図 12 は構成要素を分解して示した断面図であり、図 13 は電極群を正極側から見た平面図である。図 11 に示す電極群は、負極 7 4 と、セパレータ 7 5 と、正極 7 3 とが積層された構造を有する。負極 7 4 と正極 7 3 との間にセパレータ 7 5 が介在されることにより、負極 7 4 は正極 7 3 と空間的に離間している。負極 7 4 は、金属基板 7 4 a に負極層 7 4 b が層状に形成され、負極層 7 4 b がセパレータ 7 5 と接している。正極 7 3 は、金属基板 7 3 a に、正極層 7 3 b が層状に形成され、正極層 7 3 b がセパレータ 7 5 に接している。

20

【0039】

図 12 及び図 13 から分かるように、正極層 7 3 b と負極層 7 4 b がセパレータ 7 5 を介して重なっている部分が正極の対向部 7 6 である。正極の対向部 7 6 の外周部分であって、正極層 7 3 b と負極層 7 4 b が重なっていない部分が正極の非対向部 7 7 である。負極には非対向部は存在しない。また、このようなコイン型の電極群では、非対向面は存在しない。

【0040】

図 14 は積層型の電極群の構成要素を分解して示した断面図であり、図 15 は電極群の一部の展開図である。図 16 は、上から負極 8 4、セパレータ 8 5、正極 8 3 を順に重ね、負極側から見た平面図である。図 14 に示す電極群は、正極 8 3 と、負極 8 4 とが、セパレータ 8 5 を介して交互に積層される。正極 8 3 と負極 8 4 との間にセパレータ 8 5 が介在されることにより、正極 8 3 と負極 8 4 とは空間的に離間している。正極 8 3 は、外層から、正極層 8 3 b、正極集電体 8 3 a、正極層 8 3 b の順で層状に構成されている。

30

【0041】

負極 8 4 は、負極層 8 4 b、負極集電体 8 4 a、負極層 8 4 b の順で層状に構成される。

【0042】

図 14 及び図 16 から分かるように、正極層 8 3 b において、セパレータ 8 5 を介して負極 8 4 と対向している部分が正極の対向部 8 6 である。正極の対向部 8 6 の外周部分であって、負極 8 4 と対向していない部分が正極の非対向部 8 7 である。図 14 における電極群では、最上層の正極層 8 3 b' と、最下層の正極層 8 3 b' が非対向面である。図 14 に示す電極群では、負極に非対向部及び非対向面は存在しない。

40

【0043】

以上に説明した各実施形態によれば、正極が過充電から保護され、且つ正極のサイクル時の容量劣化が抑制されることにより、サイクル寿命が向上された非水電解質電池を提供することができる。

【0044】

図 1 では扁平型非水電解質電池を示したが、これに限定されず、他の形状の非水電解質電池を使用することもできる。その一例として、図 17 に密閉型の角型非水電解質電池 3

50

0を示す。角型非水電解質電池30は、外装缶37と、外装缶37内に収容される偏平型電極群（図示せず）と、外装缶37の開口部に取り付けられた蓋35と、蓋35に絶縁ガasket34、33を介して設けられた正負極端子31、32とを有する。正極端子31と負極端子32は、図示しないリードで電極群と電氣的に接続されている。

【0045】

外装缶37は、有底角筒形状をなし、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄あるいはステンレスなどの金属から形成される。電解液（図示しない）は、外装缶37内に収容され、偏平型電極群に含浸されている。

【0046】

蓋35は、外装缶37の開口部に例えばレーザーでシーム溶接によって取り付けられている。蓋35は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄あるいはステンレスなどの金属から形成される。蓋35と外装缶37は、同じ種類の金属から形成されることが望ましい。

【0047】

この実施形態によれば、正極が過充電から保護され、且つ正極のサイクル時の容量劣化が抑制されることにより、サイクル寿命が向上された非水電解質電池を提供することができる。

【0048】

次に、正極3、負極4、非水電解質、セパレータ5、外装材7について詳細に説明する。

【0049】

< 正極 >

正極3は、正極活物質、導電材及び結着材を含む。好ましくは、これらの材料を含むスラリーが集電体の少なくとも一方の面に塗布され、乾燥され、プレスされることにより作製された正極が使用される。集電体には、金属基板を用いることができる。

【0050】

正極活物質は、リチウムや他のアルカリ金属を挿入脱離することにより充放電が可能な物質であれば、何れのものでも使用できる。特に、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5-z}\text{Mn}_{1.5-a}\text{M}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ 、 LiMPO_4 から成る群より選択される少なくとも一種の複合酸化物を用いることが好ましい。但し、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < a < 1.5$ 、Mは典型金属又は遷移金属である。これらの活物質は、サイクル特性及び容量特性が優れている一方、過充電及び過放電により劣化が促進されやすく、さらに溶出されやすいものである。そのため、これらの活物質を用いることにより、上記で説明した実施形態のサイクル寿命を向上させる効果がより顕著に奏される。

【0051】

導電材は、適切な導電性を有する材料であれば何れのものでも使用することができる。好ましくは、アセチレンブラックのようなカーボンブラック、又は、グラファイトのようなカーボンを組み合わせて用いられる。

【0052】

結着材は、非水電解質電池に通常用いられるものであれば何れのものでも使用することができる。ポリビニリデンフルオライド及びポリテトラフルオロエチレンのような、電気化学的に安定な材料を用いることが好ましい。

【0053】

< 負極 >

負極4は、負極活物質、導電材及び結着材を含む。好ましくは、これらの材料を含むスラリーが集電体の少なくとも一方の面に塗布され、乾燥され、プレスされることにより作製された負極が使用される。集電体は、金属基板を用いることができる。集電体には、特に高電位負極を用いる場合、コスト及び重量の観点から、アルミニウムを使用することが好ましい。

【0054】

10

20

30

40

50

負極活物質は、リチウムイオンを挿入脱離可能な電位がLiの酸化還元電位に対して0.4 V (V.S. Li / Li^+) 以上貴であるものを用いる。例えば、スピネル構造を有するチタン酸リチウム、他のチタン酸リチウム、チタン酸化物、又は硫化鉄が好ましい。特に、スピネル構造を有するチタン酸リチウムは、充放電効率が高く、また、充放電サイクル時の構造変化が小さいため、寿命が長い。よって、スピネル構造を有するチタン酸リチウムを用いることにより、上記で説明した実施形態のサイクル寿命を向上させる効果がより顕著に奏される。

【0055】

導電材は、適切な導電性を有する材料であれば何れのものでも使用することができる。好ましくは、アセチレンブラックのようなカーボンブラック、又は、グラファイトのようなカーボンを組み合わせて用いられる。

10

【0056】

結着材は、非水電解質電池に通常用いられるものであれば何れのものでも使用することができる。ポリビニリデンフルオライド及びポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、及びそれらの混合物のような、電気化学的に安定な材料を用いることが好ましい。

【0057】

<セパレータ>

セパレータ5は正極3と負極4の電氣的接触を避けるために用いられる。また、電極間の距離によって抵抗及び容積が増大することを避けるために用いられる。電極間の距離が十分であり、且つ使用時の抵抗が許容範囲である場合には、セパレータ5を用いなくてもよい。

20

【0058】

セパレータ5には、多孔構造を有し、イオンが透過可能な材料が用いられる。好ましくは、フィルム化された材料が用いられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はセルロースなどが好ましい。

【0059】

セパレータ5は、金属酸化物の微粒子を含んでもよい。金属酸化物の微粒子を含むセパレータは、セパレータを構成する高分子材料の溶融温度を超えても容易に変形しないため、内部短絡を起こしにくい。

30

【0060】

金属酸化物は、 Al_2O_3 、 SiO_2 及び ZnO_2 のような酸化物が好適に用いられる。金属酸化物の微粒子のサイズは10 μm 以下であることが好ましい。セパレータ5の厚みは、これに限定されないが、30～40 μm であることが好ましい。金属酸化物の微粒子の含有量は、セパレータの全重量の20～70% (w/w) であることが好ましい。

【0061】

金属酸化物の微粒子を含むセパレータは、例えば、セパレータを構成する高分子材料に金属酸化物の微粒子を混練し、押し出し成形することにより製造することができる。

【0062】

金属酸化物の微粒子を含むセパレータを用いた電池において、非水電解質に含まれるリチウム塩として LiPF_6 を単独で用いた場合は、フッ酸が生成されて金属酸化物微粒子が溶解する可能性がある。そのため、セパレータを構成する高分子材料の溶融温度を超えた場合、セパレータが容易に変形し、内部短絡を起こす恐れがある。しかしながら、上記で説明した実施形態の電池では、非水電解質に含まれる LiPF_6 がリチウム塩の濃度の50%未満であるため、フッ酸の生成が微量である。それ故、上記で説明した実施形態の電池では、内部短絡が発生しない。

40

【0063】

<非水電解質>

非水電解質は、リチウム塩と溶媒又は溶融塩を含む。リチウム塩には、イオンを導電する支持塩を用いることができる。支持塩には LiPF_6 、 LiBF_4 、及びイミド系支持塩を用いる

50

ことができる。LiPF₆を用いることにより、イオンの移動速度が速く、入出力の高い電池を作製することができる。しかしながら、LiPF₆を高濃度で含む非水電解質を用いた電池は、特に高温でHFの生成速度が大きく、正極の溶出を誘発しやすい。よって、上記実施形態に従って、LiPF₆の濃度をリチウム塩の濃度の50%未満とすることにより、フッ酸の発生を抑制し、正極の溶出を最小限に抑えることができる。その結果、サイクル特性が向上し、高出力且つ長寿命な電池を提供することができる。LiPF₆の濃度が50%以上であると、フッ酸の生成量が多くなり正極の溶出が生じ、サイクル特性が低下する。LiPF₆の濃度は、33.3%以下であることがより好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

【0064】

さらに、LiPF₆とLiBF₄とを組み合わせる用いることにより、非常に高出力で長寿命の電池を作製することができる。

【0065】

リチウム塩としてLiBF₄を単独で用いることも可能である。非水電解質中にリチウム塩としてLiPF₆が含まれないことによって、フッ酸が発生せず、正極の溶出が生じない。しかしながら、セルの膨れ及び自己放電容量の増加を抑制するため、LiPF₆を0.01mol/L以上の濃度で含むことが好ましい。

【0066】

リチウム塩の濃度は、0.5mol/l以上2mol/l以下であることが好ましく、1mol/l以上～2mol/l以下であることがより好ましい。

【0067】

溶媒には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びガンマブチロラクトン(γ -BL)のような大誘電率の環状有機溶媒と、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びジメチルカーボネート(DMC)のような低粘度の鎖状有機溶媒が用いられる。特にプロピレンカーボネート及びジエチルカーボネートは、電解液の耐酸化性が高く正極のサイクル特性を向上させることが知られている。しかし、これらは、カーボン負極を用いた電池においては還元されやすい。また、電解液中でのHFの生成速度を上昇させ、正極溶出を発生させることが知られている。よって、プロピレンカーボネート又はジエチルカーボネートを用いた場合、上記で説明した実施形態に従うことにより、フッ酸の生成が抑制されて正極の溶出が抑制され、これによってサイクル寿命を向上させる効果がより顕著に奏される。

【0068】

< 外装材 >

外装材7には、アルミラミネートやアルミニウム缶、鉄などの缶を用いることができる。

【0069】

他の実施形態において、上記の非水電解質電池を含む電池パックが提供される。電池パックは、上記の非水電解質電池(単電池)を1個又は複数有する。複数の単電池を含む場合、各単電池は、電気的に直列もしくは並列に接続して配置される。

【0070】

上記実施形態の非水電解質電池及び該電池を含む電池パックは、例えばデジタルカメラの電源として、又は、例えば二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及び、アシスト自転車の車載用電池として好適に用いられる。特に、車載用電池として好適に用いられる。

【0071】

また、さらなる実施形態において、上記実施形態の非水電解質電池又は該電池を含む電気パックを動力として備える自動車及び自転車が提供される。

【0072】

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

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【0073】

（実施例1）

正極活物質として LiMn_2O_4 を用いて正極を作製し、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いて負極を作製し、非水電解質二次電池を作製した。この負極活物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は0.4 V (V.S. Li / Li^+) 以上でリチウムイオンの挿入脱離が可能であり、リチウムイオンの挿入脱離が可能な電位の平均は1.55 V (V.S. Li / Li^+) である。 10

【0074】

正極活物質、導電材としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) を用い、集電体としてアルミニウム箔を用いて正極を作製した。 LiMn_2O_4 、アセチレンブラック、PVdFを、それぞれ90 wt.%, 6 wt.%, 4 wt.%の重量比で混練して正極用スラリーを調製した。この正極用スラリー70 g/m²を、厚さ15 μmのアルミニウム箔に塗布面積が100 m²になるように塗布し、乾燥し、プレスして正極を作製した。この正極中の正極層の密度は、3.3 g/ccであった。

【0075】

負極活物質、導電材として黒鉛、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) を用い、集電体としてアルミニウム箔を用いて負極を作製した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛、(PVdF)を、それぞれ90 wt.%, 6 wt.%, 4 wt.%の重量比で混練して負極用スラリーを調製した。この負極用スラリー37.5 g/m²を、厚さ15 μmのアルミニウム箔に塗布面積が95 m²になるように塗布し、乾燥し、プレスして負極を作製した。この負極中の負極層の密度は、2.7 g/ccであった。 20

【0076】

電解液溶媒としてプロピレンカーボネート (PC) 及びジエチルカーボネート (DEC) を1:1の容積比で用い、リチウム塩として1.4 mol/Lの LiBF_4 及び0.1 mol/Lの LiPF_6 を用いて、非水電解質を調製した。

【0077】

SiO_2 微粒子を50 wt.%の割合で含むポリエチレン製セパレータ、正極、及び負極を重ねて扁平形状に捲回し、捲回電極群を作製した。この捲回電極群では、図9の平面図に示すように、負極は非対向部及び非対向面を有さない。正極は、非対向部及び非対向面を有する。この捲回電極群とリチウム塩を用いて実施例1の電池を作製した。 30

【0078】

この実施例1の電池では、正極層の正極の対向部を含む面の面積 (C) と負極層の負極の対向部を含む面の面積 (A) の比 (C/A) が1.05となり、正極の対向部における電気容量 (Q2) と負極の対向部における電気容量 (Q1) の比 (Q2/Q1) が1となるように、正極用スラリー及び負極用スラリーの塗布量及び塗布面積、及び、正極層及び負極層の密度を調整した。 40

【0079】

（実施例2～30及び比較例1～10）

表1に示した正極活物質、負極活物質、及び電解液溶媒を用い、リチウム塩濃度、及び LiPF_6 含有割合を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様に電池を作製した。但し、Q2/Q1、C/Aを表2に示した値とするために、正極用スラリー及び負極用スラリーの塗布量及び塗布面積、及び、正極層及び負極層の密度を調節した。実施例2～30で用いた負極活物質は、何れも0.4 V (V.S. Li / Li^+) 以上でリチウムイオンの挿入脱離が可能なものである。表1に、それぞれの活物質のリチウムイオンの挿入脱離が可能な電位の平均電位を示した。また、セパレータに含まれる金属酸化物の微粒子を表1に示した。 50

【 0 0 8 0 】

(容量維持率の測定)

満充電 2.9 V の定電流後定電圧充電で 1 C 電流にて 0.05 C 電流に収束するまで充電した後、1.5 V まで 1 C 定電流放電したものを 1 サイクルとして、各例の電池について、環境温度 50 で 10000 サイクル後の容量を測定し、10000 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を表 3 に示す。

【表 1 - 1】

| | 正極活物質 | 負極活物質 | 平均電位 * ¹ (vs Li) | 金属酸化 物* ² | 電解液溶媒 |
|-------|----------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 実施例1 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例2 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例3 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例4 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例5 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例6 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例7 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例8 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例9 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例10 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例11 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例12 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例13 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例14 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例15 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例16 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例17 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例18 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | Al ₂ O ₃ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例19 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | ZnO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例20 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:MEC=1:1vol. |
| 実施例21 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | EC:DEC=1:1vol. |

【 0 0 8 1 】

【表 1 - 2】

| | 正極活物質 | 負極活物質 | 平均電位 * ¹ (vs Li) | 金属酸化物 * ² | 電解液溶媒 |
|-------|--|---|--------------------------------|-------------------------|----------------|
| 実施例22 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | EC:MEC=1:1vol. |
| 実施例23 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例24 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例25 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例26 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例27 | LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.34} O ₂ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例28 | LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.34} O ₂ | TiO ₂ | 1.8V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例29 | LiFePO ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 実施例30 | LiCoO ₂ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例1 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例2 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例3 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例4 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例5 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例6 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例7 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例8 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例9 | LiMn ₂ O ₄ | Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ | 1.55 V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |
| 比較例10 | LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.34} O ₂ | 黒鉛 | 0.20V | SiO ₂ | PC:DEC=1:1vol. |

*¹ 負極活物質のリチウムイオンの挿入脱離が可能な電位の平均電位*² セパレータに含まれる金属酸化物微粒子の種類

【表 2 - 1】

| | Q2/Q1 | C/A | 電解質濃度 | 電解質合計濃度 | LiPF ₆ 含有割合 |
|-------|-------|------|--|------------|------------------------|
| 実施例1 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例2 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.5mol/L LiPF ₆ 0mol/L | 1.5 mol/L | 0. 0% |
| 実施例3 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.49mol/L LiPF ₆ 0.01mol/L | 1.5 mol/L | 0. 7% |
| 実施例4 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1mol/L LiPF ₆ 0.5mol/L | 1.5 mol/L | 33. 3% |
| 実施例5 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.8mol/L LiPF ₆ 0.7mol/L | 1.5 mol/L | 46. 7% |
| 実施例6 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.9mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 2.0 mol/L | 5. 0% |
| 実施例7 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 2mol/L LiPF ₆ 0mol/L | 2.0 mol/L | 0. 0% |
| 実施例8 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.5mol/L LiPF ₆ 0.5mol/L | 2.0 mol/L | 25. 0% |
| 実施例9 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.1mol/L LiPF ₆ 0.9mol/L | 2.0 mol/L | 45. 0% |
| 実施例10 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.9mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.0 mol/L | 10. 0% |
| 実施例11 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.5mol/L LiPF ₆ 0mol/L | 0.5 mol/L | 0. 0% |
| 実施例12 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.49mol/L LiPF ₆ 0.01mol/L | 0.5 mol/L | 2. 0% |
| 実施例13 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.3mol/L LiPF ₆ 0.2mol/L | 0.5 mol/L | 40. 0% |
| 実施例14 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.2mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 0.3 mol/L | 33. 3% |
| 実施例15 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.15mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 0.25 mol/L | 40. 0% |
| 実施例16 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.7mol/L LiPF ₆ 0.5mol/L | 2.2 mol/L | 22. 7% |
| 実施例17 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 2mol/L LiPF ₆ 0.5mol/L | 2.5 mol/L | 20. 0% |

10

20

30

40

【表 2 - 2】

| | Q2/Q1 | C/A | 電解質濃度 | 電解質合計濃度 | LiPF ₆ 含有割合 |
|-------|-------|------|--|-----------|------------------------|
| 実施例18 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例19 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例20 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例21 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例22 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例23 | 1 | 1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例24 | 1 | 1.5 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例25 | 1 | 2 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例26 | 1.1 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例27 | 1 | 1.1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例28 | 1 | 1.1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例29 | 1 | 1.1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 実施例30 | 1 | 1.1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【表 2 - 3】

| | Q2/Q1 | C/A | 電解質濃度 | 電解質合計濃度 | LiPF ₆ 含有割合 |
|-------|-------|------|--|-----------|------------------------|
| 比較例1 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.75mol/L LiPF ₆ 0.75mol/L | 1.5 mol/L | 50. 0% |
| 比較例2 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 1mol/L LiPF ₆ 1mol/L | 2.0 mol/L | 50. 0% |
| 比較例3 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.25mol/L LiPF ₆ 0.25mol/L | 0.5 mol/L | 50. 0% |
| 比較例4 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0.5mol/L LiPF ₆ 1mol/L | 1.5 mol/L | 66. 7% |
| 比較例5 | 1 | 1.05 | LiBF ₄ 0mol/L LiPF ₆ 1.5mol/L | 1.5 mol/L | 100. 0% |
| 比較例6 | 1 | 0.9 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 比較例7 | 1 | 2.5 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 比較例8 | 0.9 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 比較例9 | 0.8 | 1.05 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |
| 比較例10 | 1 | 1.1 | LiBF ₄ 1.4mol/L LiPF ₆ 0.1mol/L | 1.5 mol/L | 6. 7% |

10

20

【 0 0 8 5 】

30

【表 3 - 1】

| | 10000サイクル後の 容量維持率 |
|-------|----------------------|
| 実施例1 | 99% |
| 実施例2 | 90% |
| 実施例3 | 98% |
| 実施例4 | 88% |
| 実施例5 | 81% |
| 実施例6 | 99% |
| 実施例7 | 91% |
| 実施例8 | 88% |
| 実施例9 | 82% |
| 実施例10 | 95% |
| 実施例11 | 89% |
| 実施例12 | 94% |
| 実施例13 | 83% |
| 実施例14 | 86% |
| 実施例15 | 89% |
| 実施例16 | 86% |
| 実施例17 | 88% |
| 実施例18 | 99% |
| 実施例19 | 99% |
| 実施例20 | 87% |
| 実施例21 | 88% |
| 実施例22 | 84% |
| 実施例23 | 99% |
| 実施例24 | 99% |
| 実施例25 | 99% |

10

20

30

【 0 0 8 6 】

【表 3 - 2】

| | 10000サイクル後の 容量維持率 |
|-------|----------------------|
| 実施例26 | 99% |
| 実施例27 | 98% |
| 実施例28 | 94% |
| 実施例29 | 99% |
| 実施例30 | 98% |
| 比較例1 | 62% |
| 比較例2 | 64% |
| 比較例3 | 58% |
| 比較例4 | 53% |
| 比較例5 | 40% |
| 比較例6 | 83% |
| 比較例7 | 99% |
| 比較例8 | 72% |
| 比較例9 | 65% |
| 比較例10 | 44% |

10

20

30

40

【0087】

非水電解質中に含まれる LiPF_6 の濃度が50%未満であり、 $Q2/Q1$ が1以上であり、 C/A が1以上2以下であり、且つ、 $0.4\text{ V (V.S. Li/Li}^+)$ 以上で充放電可能な負極活物質を用いた実施例1～30は何れも、比較例1～5、8～10と比較して、10000サイクル後の容量維持率が高く、サイクル寿命が長く、さらに、50℃の高温環境下でもサイクル寿命が長いことが示された。

【0088】

なお、 C/A が1未満であるか、又は2を超えると、エネルギー密度が低下するものの、サイクル寿命に及ぼす影響は比較的小さい。このため、比較例6は、 C/A が1未満であり、比較例7は C/A が2を超えているが、10000サイクル後の容量維持率が高かった。しかしながら、比較例6の C/A は0.9であり、比較例9の C/A は2.5であり、電池重量が実施例1よりもそれぞれ約1%、約3%増加した。従ってエネルギー密度も重量増加に伴い低下した。

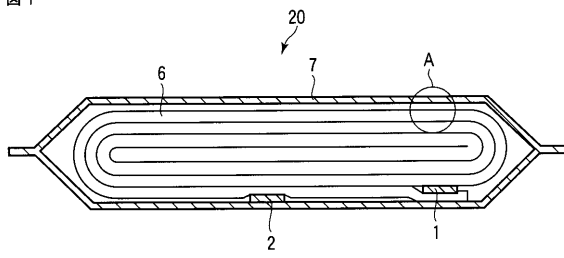
【符号の説明】

【0089】

1...正極端子、2...負極端子、3...正極、3a...正極集電体、3b...正極層、4...負極、4a...負極集電体、4b...負極層、5...セパレータ、6...電極群、7...外装材、8...負極の対向部、9...正極の対向部、11...正極の非対向部、20...扁平型非水電解質電池、30...角型非水電解質電池、31...正極端子、32...負極端子、33, 34...ガスケット、35...蓋、37...収納容器。

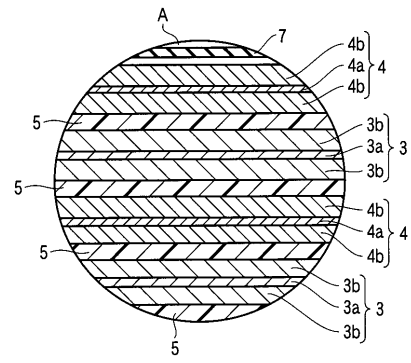
【 図 1 】

図 1



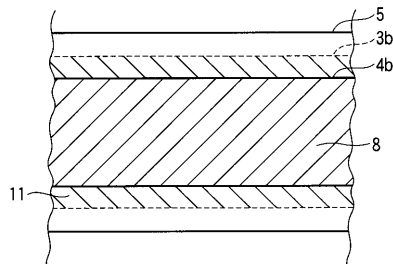
【 図 2 】

図 2



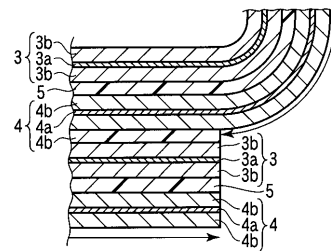
【 図 3 】

図 3



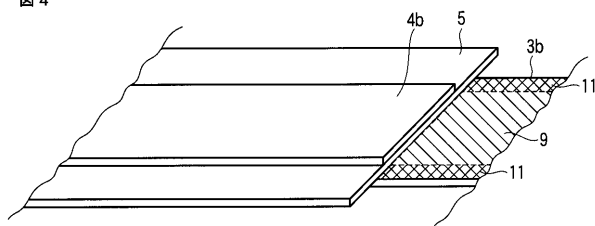
【 図 5 】

図 5



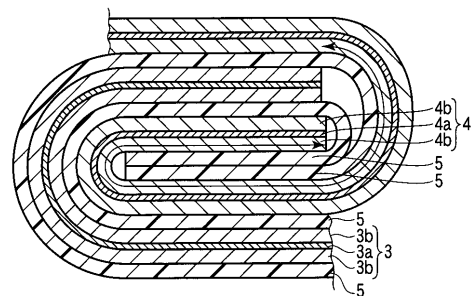
【 図 4 】

図 4



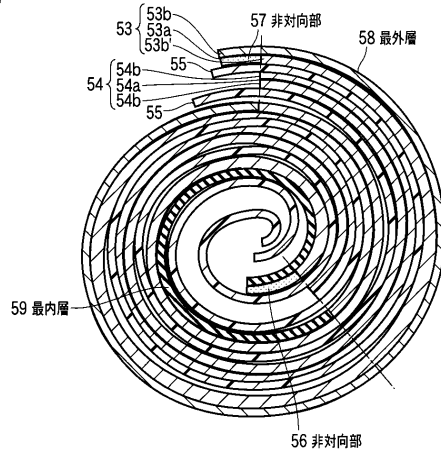
【 図 6 】

図 6



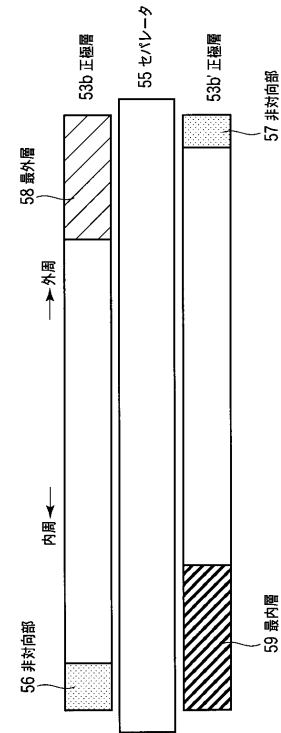
【図 7】

図 7



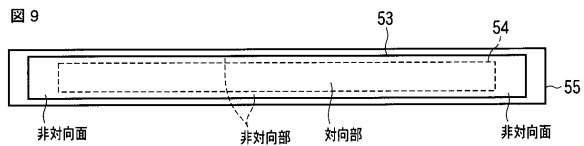
【図 8】

図 8



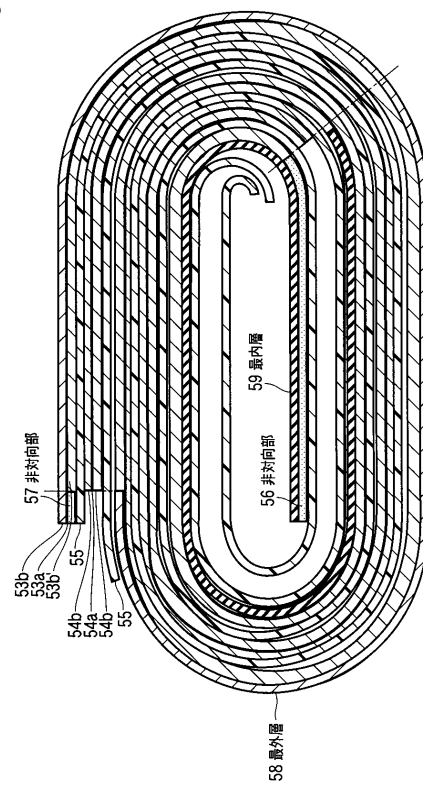
【図 9】

図 9



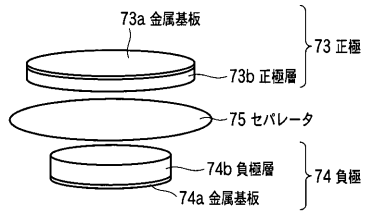
【図 10】

図 10



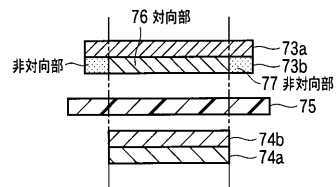
【図 1 1】

図 11



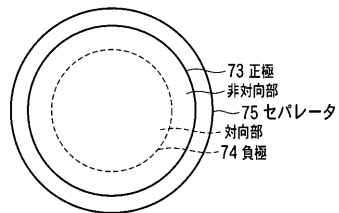
【図 1 2】

図 12



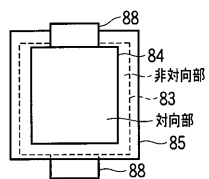
【図 1 3】

図 13



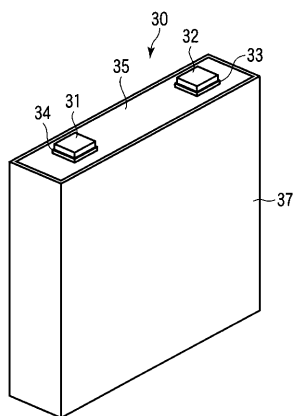
【図 1 6】

図 16



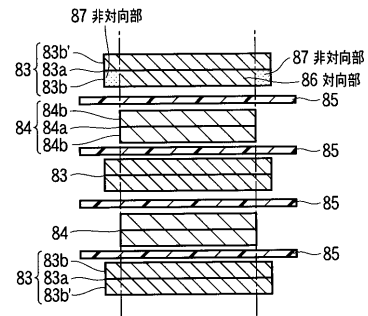
【図 1 7】

図 17



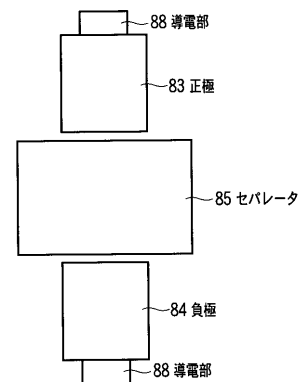
【図 1 4】

図 14



【図 1 5】

図 15



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/00 1 0 3

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (72)発明者 渡邊 英俊
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 石井 張愛
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 稲垣 浩貴
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 志子田 将貴
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 有川 稔英
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 田原 博忠
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 高根澤 和子
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 晝間 光生
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 阿左美 義明
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 菊間 祐一
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5H021 CC17 EE04 EE22 HH01

