(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 3 月 17 日(17.03.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/039323 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075429

(22) 国際出願日: 2015 年 9 月 8 日(08.09.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-181978 2014 年 9 月 8 日(08.09.2014) JP
特願 2014-223908 2014 年 11 月 4 日(04.11.2014) JP
特願 2015-051559 2015 年 3 月 16 日(16.03.2015) JP
特願 2015-091356 2015 年 4 月 28 日(28.04.2015) JP

(71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 畠山 敦 (HATAKEYAMA, Atsushi); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 政岡 妥則 (MASAOKA, Yasunori); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 弘瀬 敬久 (HIROSE, Yoshihisa); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外 (MIWA, Tetsuo et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋１丁目１３番１５号 三栄心斎橋ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

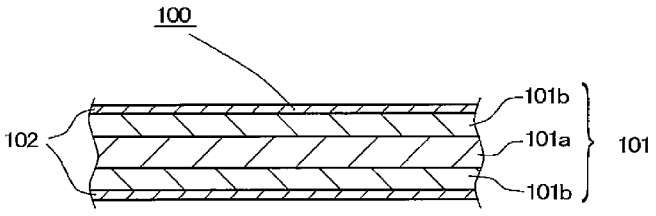
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称 : 非水電解液電池、その製造方法、および非水電解液電池システム

[図1]



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a non-aqueous electrolyte battery system and a non-aqueous electrolyte battery that can be charged repeatedly and has good storage characteristics in high-temperature environments; and a method for manufacturing the non-aqueous electrolyte battery. This non-aqueous electrolyte battery comprises: an electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are overlapped with a separator placed therebetween; and a non-aqueous electrolyte. The negative electrode comprises: a layered body that includes a metal substrate layer that is not alloyed with lithium, and aluminum active layers each bonded to either side of the metal substrate layer; or a layered body that includes a metal substrate layer made of a metal selected from the nickel, titanium, and iron or an alloy thereof, and an aluminum active layer bonded to the metal substrate layer. A lithium-aluminum alloy is formed on at least the front of the aluminum active layer. This non-aqueous electrolyte battery can be manufactured, using a layered metal foil in which an aluminum metal layer has been bonded to a metal substrate layer that is not alloyed with lithium, by a method in which a lithium-aluminum alloy is formed on at least the front of the aluminum metal layer to form the aluminum active layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/039323 A1

繰り返しの充電が可能であり、かつ高温環境下での貯蔵特性が良好な非水電解液電池および非水電解液電池システム、並びに前記非水電解液電池の製造方法を提供する。　本発明の非水電解液電池は、正極と負極とがセパレータを介して重ねられた電極体と、非水電解液とを有しており、負極は、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層の両面にそれぞれ接合されたＡＩ活性層とを含有する積層体であるか、またはＮｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成された金属基材層と、前記金属基材層に接合されたＡＩ活性層とを含有する積層体を有し、ＡＩ活性層の少なくとも表面側には、Ｌｉ－ＡＩ合金が形成されている。本発明の非水電解液電池は、Ｌｉと合金化しない金属基材層にＡＩ金属層が接合された積層金属箔を用い、前記ＡＩ金属層の少なくとも表面側にＬｉ－ＡＩ合金を形成してＡＩ活性層とする方法によって製造できる。

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解液電池、その製造方法、および非水電解液電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、貯蔵特性が良好な非水電解液電池および非水電解液電池システム、並びに前記非水電解液電池の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 非水電解液電池は、高容量、高電圧などの特性を生かして、種々の用途に利用されている。特に近年では電気自動車の実用化などに伴い、車載用の非水電解液電池の需要が伸びている。

[0003] 非水電解液電池の車載用途としては、電気自動車のモーターの駆動電源への適用が主である一方で、それ以外への適用も進められている。例えば、現在、車両が事故などに遭遇した際に、それを関係各所へ通報するための緊急通報システムの開発が進行中であるが、その電源として、非水電解液電池の適用が検討されている。

[0004] そのようなシステムは、実際に作動する機会が限られているものの、緊急時に確実に作動することが必要とされる。そのため、電源となる電池には、長期にわたって貯蔵しても、その特性を良好に維持できる信頼性が要求される。そこで、こうした用途には、電子機器の電源として汎用されている非水電解液二次電池よりも貯蔵特性が良好で、数年以上の長期にわたって貯蔵しても、容量低下がほとんどない非水電解液一次電池が利用されている。

[0005] 前記非水電解液一次電池の負極活物質には、金属リチウムや、Ｌｉ－Ａｌ（リチウム－アルミニウム）合金などのリチウム合金が用いられているが、非水電解液二次電池においても、負極活物質としてリチウム合金を用いることができるため、リチウムを吸蔵、放出可能な金属とリチウムの吸蔵、放出能力のない異種金属とのクラッド材を用いて負極を構成することにより、電池特性の安定化を実現することも提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平８－２９３３０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、前記のような用途においても、種々の事情から、繰り返しの充電が可能な電池が求められる場合もあるが、前記のようなクラッド材を用いたとしても、必ずしも、非水電解液二次電池の特性の安定化が実現できるわけではない。

[0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、繰り返しの充電が可能であり、かつ高温環境下での貯蔵特性が良好な非水電解液電池および非水電解液電池システム、並びに前記非水電解液電池の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的を達成し得た本発明の非水電解液電池は、正極と負極とがセパレータを介して重ねられた電極体と、非水電解液とを有しており、前記負極は、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層の両面にそれぞれ接合されたＡｌ活性層とを含有する積層体を有し、前記Ａｌ活性層の少なくとも表面側には、Ｌｉ－Ａｌ合金が形成されていることを特徴とするものである。

[0010] また、本発明の非水電解液電池の前記とは別の態様は、正極と負極とがセパレータを介して重ねられた電極体と、非水電解液とを有しており、前記負極は、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層に接合されたＡｌ活性層とを含有する積層体を有し、前記Ａｌ活性層の少なくとも表面側には、Ｌｉ－Ａｌ合金が形成されており、前記金属基材層は、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成されていることを特徴とするものである。

[0011] 本発明の非水電解液電池は、Ｌｉと合金化しない金属基材層とＡｌ金属層とが接合された積層金属箔を用い、前記Ａｌ金属層の少なくとも表面側にＬｉ－Ａｌ合金を形成してＡｌ活性層とすることを特徴とする本発明の製造方法により、製造することができる。

[0012] また、本発明の非水電解液電池システムは、本発明の非水電解液電池と、充電回路とを有しており、前記非水電解液電池は、前記Ａｌ活性層におけるＬｉとＡｌとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が、充電終了時に、１５～４８原子％であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、繰り返しの充電が可能であり、かつ高温環境下での貯蔵特性が良好な非水電解液電池および非水電解液電池システム、並びに前記非水電解液電池の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の非水電解液電池に使用される負極（負極前駆体）の一例を模式的に表す断面図である。

[図2]本発明の非水電解液電池の一例を模式的に表す平面図である。

[図3]図２のＩ－Ｉ線断面図である。

[図4]充電後の実施例１の非水電解液電池から取り出した負極の写真である。

[図5]充電後の比較例１の非水電解液電池から取り出した負極の写真である。

[図6]本発明の非水電解液電池の他の例を模式的に表す縦断面図である。

[図7]比較例２および比較例３の非水電解液電池の、－４０℃での放電特性を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] Ｌｉ（金属Ｌｉ）や、Ｌｉ－Ａｌ合金（ＬｉとＡｌとの合金）は、炭素材料に比べてＬｉ（Ｌｉイオン）の受け入れ性が低く、これを負極活物質に用いた非水電解液二次電池では、充放電を繰り返した際に、早期に容量が低下しやすい。こうしたことから、充放電を繰り返し行って使用することが想定されている非水電解液二次電池では、黒鉛などの炭素材料が負極活物質とし

て汎用されている。

[0016] その一方で、炭素材料を負極活物質に用いた非水電解液二次電池では、自己放電が起きやすく、充電状態で貯蔵すると容量低下が生じやすい。

[0017] こうしたことから、車両緊急通報システムのように、実際に作動する機会が限られているものの、必要な際には確実に作動することが求められる装置の電源用の電池には、非水電解液二次電池よりも貯蔵特性が良好で、数年以上の長期にわたって貯蔵しても、容量低下がほとんどない非水電解液一次電池が適用されている。

[0018] その一方で、こうした用途においても、メンテナンスの容易さなどの理由から、通常の二次電池のように充放電を多数繰り返すことは求めないまでも、数回～数十回程度の回数で充電が可能な電池の適用要請がある。

[0019] そこで、本発明の非水電解液電池では、特に車載用など高温環境下で使用される場合にあっても、高い貯蔵特性と高容量化とを実現することができ、また、ある程度の回数の充電が可能となるように、Ｌｉ－ＡＩ合金を負極活物質として使用することにした。

[0020] また、本発明の非水電解液電池では、その貯蔵特性を高めるために、以下のいずれかの態様とする。なお、いずれの態様においても、放電時に負極の形状を安定にし、次回の充電を可能にする目的で集電体を使用する。

[0021] 態様（１）：

負極活物質にＬｉ－ＡＩ合金を使用する電池では、Ｌｉ箔（特に断らない限り、Ｌｉ合金箔を含む。以下同じ。）とＡＩ箔（特に断らない限り、ＡＩ合金箔を含む。以下同じ。）とを貼り合わせて電池内に導入し、非水電解液の共存下でＬｉとＡＩとを反応させてＬｉ－ＡＩ合金を形成させることが行われている。ところが、更に集電体となる金属箔〔Ｃｕ（銅）箔やＣｕ合金箔など〕を、Ｌｉ箔とＡＩ箔との積層体に単に重ねただけで電池内に挿入すると、貯蔵後（特に高温環境下での貯蔵後）に電池の内部抵抗が増大して、貯蔵特性が十分に向上しない。

[0022] これは、電池内において、Ｌｉ箔とＡＩ箔との積層体でＬｉ－ＡＩ合金が

形成される際に体積変化が生じたり、Ｌｉ－ＡｌＩ合金が形成されて微粉化が生じることで負極が非水電解液を吸収しやすくなって体積変化が生じたりして、Ｌｉ－ＡｌＩ合金の層（ＡｌＩ箔）と集電体との密着性が確保できなくなるためであることが、本発明者らの検討により明らかとなった。

[0023] そこで、本発明者らは更に検討を重ねた結果、Ｌｉ－ＡｌＩ合金を形成するためのＡｌＩ金属層（ＡｌＩ箔など）と、集電体として作用するＬｉと合金化しない金属基材層（Ｃｕ箔など）とをあらかじめ接合して用い、更に、その金属層の表面にＬｉ層（Ｌｉ箔など）を積層させ、前記Ｌｉ層のＬｉと前記ＡｌＩ金属層のＡｌＩとを反応させる方法、または前記ＡｌＩ金属層と前記金属基材層との接合体をそのまま電池の組み立てに用い、組み立て後の充電によって、前記ＡｌＩ金属層のＡｌＩを非水電解液中のＬｉイオンと電気化学的に反応させる方法などにより、前記ＡｌＩ金属層の少なくとも表面側をＬｉ－ＡｌＩ合金とし、前記金属基材層の表面にＡｌＩ活性層が接合された負極とすることで、貯蔵時の内部抵抗の増大を抑え得ることを見出した。

[0024] 一方、更に検討を進めた結果、前記金属基材層の両面にＡｌＩ金属層を接合し、それぞれのＡｌＩ金属層の少なくとも表面側に、Ｌｉ－ＡｌＩ合金を形成する場合には、金属基材層の片面のみにＡｌＩ金属層の接合およびＬｉ－ＡｌＩ合金の形成を行う場合に比べて、負極の変形（湾曲など）や、それに伴う電池の特性劣化を更に抑制することが可能となることを見出し、かかる知見に基づいて、繰り返しの充放電が可能であり、かつ高温環境下での貯蔵特性が良好な非水電解液電池の態様（１）を完成するに至った。

[0025] 態様（２）：

前記態様（１）の検討過程において、前記金属基材層が、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成されている場合には、Ｌｉ－ＡｌＩ合金が形成される際の体積変化による負極の変形を抑制する効果が高くなるため、金属基材層の両面にＡｌＩ金属層を接合する場合だけでなく、金属基材層の片面のみにＡｌＩ金属層の接合およびＬｉ－ＡｌＩ合金の形成を行う場合であっても、電池の特性劣化を充分に抑制することが可能となることを

見出し、非水電解液電池の態様（２）を完成するに至った。

[0026] 前記態様（１）および態様（２）のように、Ｌｉ－ＡＩ合金を負極活物質とする電池では、放電容量がＬｉ量に依存するため、電池の高容量化を図るには、Ｌｉの含有割合を高めることが望ましいと考えられる。しかしながら、Ｌｉの割合が多くなると、電池の貯蔵特性が低下することが本発明者らの検討により明らかとなった。これは、Ｌｉ－ＡＩ合金を形成するために電池内に導入されるＬｉとＡＩとの比率に応じてＬｉ－ＡＩ合金の結晶構造が変化し、Ｌｉ量が多い場合には、電解液との反応性が高くなったり、貯蔵時の電池の電位が不安定になったりするためであると推測される。

[0027] そこで、本発明の非水電解液電池システムでは、前記の通り、繰り返しの充電を可能にすることに加えて、充電状態の電池内の負極でのＬｉとＡＩとの比率を特定することで、優れた貯蔵特性を確保し、更には大きな容量と優れた重負荷放電特性も確保できるようにしている。

[0028] 本発明の非水電解液電池に係る負極の形成には、第１の方法として、Ｌｉと合金化しない金属基材層（以下、単に「基材層」という）とＡＩ金属層（以下、単に「ＡＩ層」という）とを接合して形成した積層金属箔の、ＡＩ層の表面に、Ｌｉ箔を貼り合わせるなどの方法によりＬｉ層が形成された積層体を使用する。

[0029] 前記基材層は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｆｅなどの金属、またはそれら元素と他の元素との合金（ただし、ステンレス鋼などの、Ｌｉと反応しない合金）により構成することができるが、基材層の厚みを薄くしても充電時の負極の膨張を充分に抑制するためには、基材層を、ニッケル、チタンおよび鉄より選択される金属またはその合金のように、引っ張り強さが高い材料で構成すればよく、室温での引っ張り強さが４００Ｎ／ｍｍ^{2}以上の材料で構成することが好ましい。

[0030] すなわち、電極の面積が比較的小さいコイン形電池などでは、Ｃｕ（引っ張り強さ：２２０Ｎ／ｍｍ^2）のように引っ張り強さが低い材料により基材層を構成しても、負極の膨張による影響が小さいため、例えば、基材層を封口

板に抵抗溶接することにより、所定の特性の電池を構成することができるが、電極の面積が大きくなった場合、または複数の負極が積層された場合などでは、負極の膨張による特性低下が大きくなってしまう。一方、Ｎｉ（４９０Ｎ／ｍｍ^2）、Ｔｉ（４１０Ｎ／ｍｍ^2）、ＳＵＳ３０４（６００Ｎ／ｍｍ^2）など、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属か、またはその合金で基材層を構成することにより、厚みが薄くても優れた膨張抑制の効果を得ることができ、特に、ＡＩ活性層の面積（複数ある場合は、総面積）が、１０ｃｍ^{2}以上となる場合には、前記材料とすることによる効果がより顕著となる。なお、非水電解液電池の態様（２）では、前記基材層を、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成する。

[0031] 一方、負極のインピーダンスを低くするためには、室温での体積固有抵抗が低い材料で基材層を構成するのがよく、体積固有抵抗が８０×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下の材料であることが好ましく、体積固有抵抗が３０×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下の材料であることがより好ましく、体積固有抵抗が１５×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下の材料であることが特に好ましい。

[0032] 前記材料の体積固有抵抗は、それぞれＮｉ：６．８×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ、Ｔｉ：５５×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ、ＳＵＳ３０４：７２×１０$^{-6}$Ω・ｃｍであり、体積固有抵抗の点からは、Ｎｉまたはその合金によって基材層を構成することが特に好ましい。

[0033] 前記基材層は、具体的には、前記金属または合金の箔や蒸着膜、めっき膜などにより構成される。

[0034] 前記ＡＩ層は、純ＡＩ、または、強度の向上などを目的とする添加元素を有するＡＩ合金により構成することができ、具体的には、それらの箔や蒸着膜、めっき膜などにより構成される。

[0035] 前記Ｌｉ層の形成には、前記ＡＩ層の表面にＬｉ箔を貼り合わせる方法や、蒸着膜を形成する方法などを用いることができる。

[0036] 図１に、本発明の非水電解液電池に使用される負極を形成するための積層体（負極前駆体）の一例を模式的に表す断面図を示している。図１の負極前

駆体１００は、基材層１０１ａの両面にＡｌ層１０１ｂ、１０１ｂを接合して構成した積層金属箔１０１の、Ａｌ層１０１ｂ、１０１ｂの表面に、Ｌｉ箔１０２、１０２が貼り合わされて形成された積層体である。

[0037] 前記の負極前駆体を用いて負極を形成する非水電解液電池では、非水電解液の共存下でＬｉ箔のＬｉとＡｌ層のＡｌとが反応して、Ａｌ層のＬｉ箔が貼り合わされた側（セパレータ側）の表面にＬｉ－Ａｌ合金が形成され、Ａｌ活性層に変化する。すなわち、前記負極のＡｌ活性層の少なくとも表面側（Ｌｉ箔側）には、非水電解液電池内で形成されたＬｉ－Ａｌ合金が存在する。

[0038] 負極前駆体では、基材層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔において、基材層の片面にＡｌ層を接合していてもよく、また、図１に示すように基材層の両面にＡｌ層を接合していてもよい。ただし、非水電解液電池の態様（１）に使用する負極前駆体では、基材層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔において、図１に示すように基材層の両面にＡｌ層を接合する。

[0039] そして、基材層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔と、Ｌｉ箔とが貼り合わされて形成された積層体においては、基材層の両面のＡｌ層の表面（基材層と接合していない面）にＬｉ箔を貼り合わせる。

[0040] 以下では、基材層がＣｕ（Ｃｕ箔）である場合、および基材層がＮｉ（Ｎｉ箔）である場合を例示して説明するが、基材層がＣｕやＮｉ以外の材料である場合も同様である。

[0041] Ｃｕ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔としては、Ｃｕ箔とＡｌ箔とのクラッド材、Ｃｕ箔上にＡｌを蒸着してＡｌ層を形成した積層膜などが挙げられる。

[0042] Ｃｕ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔に係るＣｕ層としては、Ｃｕ（および不可避不純物）からなる層や、合金成分としてＺｒ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｐなどを含み、残部がＣｕおよび不可避不純物であるＣｕ合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で１０質量％以下、好ましくは１質量％以下）からなる層などが挙げられる。

[0043] また、Ｎｉ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔としては、Ｎｉ箔とＡｌ箔とのクラッド材、Ｎｉ箔上にＡｌを蒸着してＡｌ層を形成した積層膜などが挙げられる。

[0044] Ｎｉ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔に係るＮｉ層としては、Ｎｉ（および不可避不純物）からなる層や、合金成分としてＺｒ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｓｉ、Ｐなどを含み、残部がＮｉおよび不可避不純物であるＮｉ合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で２０質量％以下）からなる層などが挙げられる。

[0045] 更に、Ｃｕ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔やＮｉ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔に係るＡｌ層としては、Ａｌ（および不可避不純物）からなる層や、合金成分としてＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏなどを含み、残部がＡｌおよび不可避不純物であるＡｌ合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で５０質量％以下）からなる層などが挙げられる。

[0046] Ｃｕ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔やＮｉ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔においては、負極活物質となるＬｉ－Ａｌ合金の割合を一定以上とするために、基材層であるＣｕ層やＮｉ層の厚みを１００としたときに、Ａｌ層の厚み（ただし、基材層であるＣｕ層やＮｉ層の両面にＡｌ層を接合させた場合には、片面あたりの厚み。以下同じ。）は、１０以上であることが好ましく、２０以上であることがより好ましく、５０以上であることが更に好ましく、７０以上であることが特に好ましい。また、集電効果を高め、Ｌｉ－Ａｌ合金を十分に保持するためには、Ｃｕ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔やＮｉ層とＡｌ層とを接合して形成した積層金属箔において、基材層であるＣｕ層やＮｉ層の厚みを１００としたときに、Ａｌ層の厚みは、５００以下であることが好ましく、４００以下であることがより好ましく、３００以下であることが特に好ましく、２００以下であることが最も好ましい。

[0047] なお、基材層であるＣｕ層やＮｉ層の厚みは、１０～５０μｍであること

が好ましく、４０μｍ以下であることがより好ましい。また、ＡＩ層の厚み（ただし、基材層であるＣｕ層やＮｉ層の両面にＡＩ層を接合させた場合には、片面あたりの厚み）は、１０μｍ以上であることが好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましく、３０μｍ以上であることが特に好ましく、また、１５０μｍ以下であることが好ましく、７０μｍ以下であることがより好ましく、５０μｍ以下であることが特に好ましい。

[0048] Ｃｕ層とＡＩ層とを接合して形成した積層金属箔やＮｉ層とＡＩ層とを接合して形成した積層金属箔の厚みは、負極の容量を一定以上とするために、５０μｍ以上であることが好ましく、６０μｍ以上であることがより好ましく、また、正極活物質との容量比を適切な範囲とするために、３００μｍ以下であることが好ましく、２００μｍ以下であることがより好ましく、１５０μｍ以下であることが特に好ましい。

[0049] 負極前駆体に使用するＬｉ箔としては、ＬＩ（および不可避不純物）からなる箔や、合金成分としてＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏなどを合計で４０質量％以下の量で含み、残部がＬｉおよび不可避不純物であるＬｉ合金からなる箔などが挙げられる。

[0050] また、積層金属箔の表面にＬｉ箔が貼り合わされて形成された前記の積層体を負極前駆体として用いて負極のＡＩ活性層を形成する方法以外に、第２の方法として、前記積層金属箔をそのまま負極前駆体として使用して電池を組み立て、組み立て後の電池を充電する方法によっても、負極を構成するＡＩ活性層を形成することができる。

[0051] すなわち、前記積層金属箔のＡＩ金属層の少なくとも表面側のＡＩを、電池の充電によって非水電解液中のＬｉイオンと電気化学的に反応させることにより、少なくとも表面側にＬｉ－ＡＩ合金が形成されたＡＩ活性層とすることも可能である。

[0052] Ｌｉ箔が貼り合わされていない前記積層金属箔を負極前駆体として用いる第２の方法によれば、電池の製造工程を簡略化することができる。ただし、負極前駆体を用いてＡＩ活性層を形成することにより、Ｌｉ－ＡＩ合金の不

可逆容量を、負極前駆体のＬｉ層のＬｉが相殺することになることから、高容量化のためには、第１の方法で負極を形成（負極のＡＩ活性層を形成）することが好ましく、また、第１の方法に係る負極前駆体を用いて電池を組み立て、更に充電を行って負極を形成（負極のＡＩ活性層を形成）してもよい。

[0053] 本発明の非水電解液電池のように、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層に接合されたＡＩ活性層とを含有する積層体を負極として有する電池においては、負極活物質として作用する物質の結晶構造を良好に保って負極の電位を安定化させて、より優れた貯蔵特性を確保する観点から、第１の方法および第２の方法のいずれの方法によって負極のＡＩ活性層を形成する場合であっても、負極のＡＩ活性層におけるＬｉとＡＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が、４８原子％以下である範囲において電池を使用することが好ましい。すなわち、電池の充電時に、ＡＩ活性層のＬｉの含有量が４８原子％を超えない範囲で充電を終止することが好ましく、Ｌｉの含有量が、４０原子％以下である範囲において充電を終止することがより好ましく、３５原子％以下である範囲において充電を終止することが特に好ましい。

[0054] 前記積層金属箔のＡＩ層は、全体がＬｉと合金化して活物質として作用してもよいが、ＡＩ層のうちの基材層側をＬｉと合金化させず、ＡＩ活性層を、表面側のＬｉ－ＡＩ合金層と基材側に残存するＡＩ層との積層構造とすることがより好ましい。

[0055] すなわち、前記の状態で充電を終止することにより、前記ＡＩ層のセパレータ側（正極側）を、Ｌｉと反応させてＬｉ－ＡＩ合金（α相とβ相との混合相またはβ相）とし、一方、前記基材層との接合部付近のＡＩ層は、実質的にＬｉと反応させずに元のＡＩ層のまま残存するか、またはセパレータ側よりもＬｉの含有量が低くなると推測され、元のＡＩ層と基材層との優れた密着性を維持することができ、セパレータ側に形成されたＬｉ－ＡＩ合金を基材層上に保持しやすくなると考えられる。特に、前記ＡＩ層のセパレータ

側に形成されるＬｉ－ＡｌＩ合金に、α相が混在した状態で充電を終止することがより好ましい。

[0056] なお、本明細書では、「実質的にＬｉと合金化していないＡｌ」は、ＡｌＩ層がＬｉを含有していない状態のほか、Ｌｉを数ａｔ％以下の範囲で固溶したα相の状態のものも対象とし、「実質的にＬｉと反応させない」とは、Ｌｉを数ａｔ％以下の範囲で固溶した状態も含め、ＡｌＩがα相の状態のままで維持されることを指すものとする。

[0057] また、本発明の非水電解液電池においては、容量および重負荷放電特性をより高める観点から、ＬｉとＡｌＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が、１５原子％以上となる範囲まで電池を充電することが好ましく、２０原子％以上となる範囲まで電池を充電することがより好ましい。

[0058] 更に、本発明の非水電解液電池に係る負極は、ＡｌＩ金属相（α相）とＬｉ－ＡｌＩ合金相（β相）とが共存する状態で放電を終了することが望ましく、これにより、充放電時の負極の体積変化を抑制し、充放電サイクルでの容量劣化を抑制することができる。負極にＬｉ－ＡｌＩ合金のβ相を残存させるためには、放電終了時の、負極におけるＬｉとＡｌＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量を、およそ３原子％以上とすればよく、５原子％以上とすることが好ましい。一方、放電容量を大きくするためには、放電終了時のＬｉ含有量は、１２原子％以下であることが好ましく、１０原子％以下であることがより好ましい。

[0059] 前記のような電池の使用状況を実現しやすくするために、本発明の非水電解液電池において、第１の方法により負極を形成する場合に使用する負極前駆体においては、電池組み立て時における、ＡｌＩ層の厚みを１００としたときの前記ＡｌＩ層に貼り合せるＬｉ層の厚みを、１０以上とすることが好ましく、２０以上とすることがより好ましく、３０以上とすることが更に好ましく、また、８０以下とすることが好ましく、７０以下とすることがより好ましい。

[0060] 具体的なＬｉ箔の厚み（前記積層体が両面にＬｉ箔を有している場合は、

片面あたりの厚み。）は、１０μｍ以上であることが好ましく、２０μｍ以上であることがより好ましく、３０μｍ以上であることが更に好ましく、また、８０μｍ以下であることが好ましく、７０μｍ以下であることがより好ましい。

[0061] Ｌｉ箔とＡｌ層（Ａｌ層を構成するためのＡｌ箔、または負極集電体を構成する金属層とＡｌ層とが接合して構成された箔に係るＡｌ層）との貼り合わせは、圧着などの常法により行うことができる。

[0062] 第１の方法で負極を形成する場合に用いる負極前駆体として使用する前記積層体は、Ｃｕ層とＡｌ層とを接合した箔やＮｉ層とＡｌ層とを接合した箔のＡｌ層の表面に、Ｌｉ箔を貼り合わせる方法で製造することができる。

[0063] 負極を形成する第１の方法および第２の方法で用いる負極前駆体として使用する前記積層体におけるＣｕ層やＮｉ層には、常法に従って負極リード体を設けることができる。

[0064] 本発明の非水電解液電池に係る正極には、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。正極活物質には、リチウム含有複合酸化物（Ｌｉイオンを吸蔵および放出可能なリチウム含有複合酸化物）や、リチウム含有複合酸化物以外の正極活物質を使用することができる。ただし、第２の方法で負極を形成する場合には、正極活物質にはリチウム含有複合酸化物などのリチウムを放出可能な化合物を使用する。

[0065] 正極活物質として使用されるリチウム含有複合酸化物としては、$Li_{1+x}M^1O_2$（－０．１＜ｘ＜０．１、M^1：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｍｇなど）で表される層状構造のリチウム含有複合酸化物、$LiMn_2O_4$やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、LiM^2PO_4（M^2：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅなど）で表されるオリビン型化合物などが挙げられる。前記層状構造のリチウム含有複合酸化物としては、$LiCoO_2$などのコバルト酸リチウムや$LiNi_{1-a}Co_{a-b}Al_bO_2$（０．１≦ａ≦０．３、０．０１≦ｂ≦０．２）などの他、少なくともＣｏ、ＮｉおよびＭｎ

を含む酸化物（$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$、$LiNi_{3/5}Mn_{1/5}Co_{1/5}O_2$など）などを例示することができる。

[0066] また、リチウム含有複合酸化物以外の正極活物質としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物を例示することができる。

[0067] 正極活物質には、前記例示の化合物のうちの１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよいが、高容量で貯蔵安定性に優れていることから、リチウム含有複合酸化物を使用することが好ましく、コバルト酸リチウムを使用することがより好ましい。

[0068] 正極合剤層に係る導電助剤には、例えば、アセチレンブラック；ケッチェンブラック；チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料の他、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；銅、ニッケルなどの金属粉末類；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などを用いることができる。

[0069] 正極合剤層に係るバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、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）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）などが挙げられる。

[0070] 正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤を、溶剤（ＮＭＰなどの有機溶剤や水）に分散させて正極合剤含有組成物（ペースト、スラリーなど）を調製し、この正極合剤含有組成物を集電体の片面または両面などに塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理を施す工程を経て製造することができる。

[0071] また、前記正極合剤を用いて成形体を形成し、この成形体の片面の一部または全部を正極集電体と貼り合わせて正極としてもよい。正極合剤成形体と正極集電体との貼り合わせは、プレス処理などにより行うことができる。

[0072] 正極の集電体としては、ＡｌやＡｌ合金などの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、Ａｌ箔が好適に用いられる。正極集電体の厚みは、１０～３０μｍであることが好ましい。

[0073] 正極合剤層の組成としては、例えば、正極活物質を８０．０～９９．８質量％とし、導電助剤を０．１～１０質量％とし、バインダを０．１～１０質量％とすることが好ましい。また、正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、５０～３００μｍであることが好ましい。

[0074] 正極の集電体には、常法に従って正極リード体を設けることができる。

[0075] 前記負極と組み合わせる正極の容量比は、充電終了時の負極におけるＬｉとＡｌとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が１５～４８原子％となるように設定すればよく、更に、放電終了時に、負極にＬｉ－Ａｌ合金のβ相が残存するように正極の容量比を設定することが望ましい。

[0076] 本発明の非水電解液電池において、正極と負極とは、例えば、セパレータを介して重ねて構成した電極体、前記電極体を更に渦巻状に巻回して形成された巻回電極体、または複数の正極と複数の負極とを交互に積層した積層電極体の形態で使用される。

[0077] セパレータは、８０℃以上（より好ましくは１００℃以上）１７０℃以下（より好ましくは１５０℃以下）において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましく、通常の非水電解液二次電池などで使用されているセパレータ、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）やポリプロピレン（ＰＰ）などのポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。セパレータを構成する微多孔膜は、例えば、ＰＥのみを使用したものやＰＰのみを使用したものであってもよく、また、ＰＥ製の微多孔膜とＰＰ製の微多孔膜との積層体であってもよい。セパレータの厚みは、例えば、１０～３０μｍであることが好ましい。

[0078] 本発明の非水電解液電池は、例えば、積層電極体を外装体内に装填し、更に外装体内に非水電解液を注入して非水電解液中に電極体を浸漬させた後、外装体の開口部を封止することで製造される。外装体には、スチール製やア

ルミニウム製、アルミニウム合金製の外装缶や、金属を蒸着したラミネートフィルムで構成される外装体などを用いることができる。

[0079] 非水電解液には、下記の非水系溶媒中に、リチウム塩を溶解させることで調製した溶液が使用できる。

[0080] 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）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、γ－ブチロラクトン（γ－ＢＬ）、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド（ＤＭＳＯ）、１，３－ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を１種単独で、または２種以上を混合した混合溶媒として用いることができる。

[0081] 非水電解液に係るリチウム塩としては、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO3$（n≧2）、$LiN(RfOSO_2)_2$［ここでＲｆはフルオロアルキル基］などから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。これらのリチウム塩の電解液中の濃度としては、０．６～１．８ｍｏｌ／ｌとすることが好ましく、０．９～１．６ｍｏｌ／ｌとすることがより好ましい。

[0082] また、これらの非水電解液に電池の各種特性を更に向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、１，３－プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、ｔ－ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

[0083] 更に、非水電解液は、公知のポリマーなどのゲル化剤を用いてゲル状（ゲル状電解質）としてもよい。

[0084] なお、本発明の非水電解液電池は、正極容量規制で構成されるため、充電電気量の制御や、充電電圧の制御などにより、充電終了時期を検出することができることから、あらかじめ充電回路側に充電終了条件を設定しておくことが可能である。

[0085] よって、前記態様のいずれかの非水電解液電池と、充電回路とを有する非水電解液電池システムにおいて、前記ＡＩ活性層におけるＬｉとＡＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が、充電終了時に、１５～４８原子％となるような充電終了条件を設定しておくことで、非水電解液電池の貯蔵特性を良好に発揮させることができる。

実施例

[0086] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0087] （非水電解液電池の評価）

実施例１

厚さ３０μｍのＣｕ箔（引っ張り強さ：２２０Ｎ／ｍｍ^2、体積固有抵抗：２×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ）の両面に、それぞれ、厚さ３０μｍのＡＩ箔を積層した２５ｍｍ×４０ｍｍの大きさのクラッド材（積層金属箔）を負極前駆体として用いた。前記クラッド材の端部に、集電用のＣｕ箔を超音波溶接し、更にそのＣｕ箔の端部に、電池外部との導電接続のためのＮｉタブを超音波溶接したものを電池の組み立てに用いた。

[0088] 一方、正極は、以下のようにして作製した。コバルト酸リチウム：９７質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：１．５質量部と、バインダであるＰＶＤＦ：１．５質量部とを、ＮＭＰに分散させたスラリーを調製し、これを厚さ１２μｍのＡＩ箔の片面に塗布し、乾燥し、プレス処理を行うことにより、ＡＩ箔集電体の片面におよそ２３ｍｇ／ｃｍ^{2}の質量の正極合剤層を形成した。なお、スラリーの塗布面の一部には正極合剤層を形成せず、Ａ

Ｉ箔が露出する箇所を設けた。次いで、前記ＡＩ箔集電体を２０ｍｍ×４５ｍｍの大きさに切断し、前記ＡＩ箔が露出する箇所に、電池外部との導電接続のためのＡＩタブを超音波溶接することにより、集電体の片面に２０ｍｍ×３０ｍｍの大きさの正極合剤層を有する正極を作製した。

[0089] 前記Ｎｉタブを溶接した負極前駆体の両側に、厚さ１６μｍのＰＥ製の微多孔フィルムよりなるセパレータを介して前記正極をそれぞれ積層し、一組の電極体を作製した。また、プロピレンカーボネート（ＰＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）との体積比１：２の混合溶媒に、$LiBF_4$を１ｍｏｌ／Ｉの濃度で溶解することにより、非水電解液を調製した。前記電極体を真空中６０℃で１５時間乾燥させた後、前記非水電解液とともにラミネートフィルム外装体の中に封入することにより、定格容量が３０ｍＡｈで、図２に示す外観を有し、図３に示す断面構造の非水電解液電池を作製した。

[0090] ここで、図２および図３について説明すると、図２は非水電解液電池を模式的に表す平面図であり、図３は、図２のＩ－Ｉ線断面図である。非水電解液電池１は、２枚のラミネートフィルムで構成したラミネートフィルム外装体７００内に、正極２００と負極１００とをセパレータ３００を介して積層して構成した積層電極体と、非水電解液（図示しない）とを収容しており、ラミネートフィルム外装体７００は、その外周部において、上下のラミネートフィルムを熱融着することにより封止されている。なお、図３では、図面が煩雑になることを避けるために、ラミネートフィルム外装体７００を構成している各層、並びに正極２００および負極１００の各層を区別して示していない。

[0091] 正極２００は、電池１内でリード体を介して正極外部端子２０４と接続しており、また、図示していないが、負極１００も、電池１内でリード体を介して負極外部端子１０４と接続している。そして、正極外部端子２０４および負極外部端子１０４は、外部の機器などと接続可能なように、片端側がラミネートフィルム外装体７００の外側に引き出されている。

[0092] 実施例２

厚さ３０μｍのＮｉ箔（引っ張り強さ：４９０Ｎ／ｍｍ^2、体積固有抵抗：６．８×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ）の両面に、それぞれ、厚さ３０μｍのＡｌ箔を積層した２５ｍｍ×４０ｍｍの大きさのクラッド材（積層金属箔）を負極前駆体として用いた以外は、実施例１と同様にして、定格容量３０ｍＡｈの非水電解液電池を作製した。

[0093] 比較例１

厚さ３０μｍのＣｕ箔の片面に、厚さ３０μｍのＡｌ箔を積層した２５ｍｍ×４０ｍｍの大きさのクラッド材（積層金属箔）を負極前駆体として用いた。前記クラッド材の端部に、集電用のＣｕ箔を超音波溶接し、更にそのＣｕ箔の端部に、電池外部との導電接続のためのＮｉタブを超音波溶接したものを電池の組み立てに用いた。

[0094] 一方、正極は、以下のようにして作製した。実施例１と同様のスラリーを厚さ１２μｍのＡｌ箔の両面にそれぞれ塗布し、乾燥し、プレス処理を行うことにより、Ａｌ箔集電体の両面それぞれに、およそ２３ｍｇ／ｃｍ^{2}の質量の正極合剤層を形成した。なお、Ａｌ箔の一部には、両面とも正極合剤層を形成せず、Ａｌ箔が露出する箇所を設けた。次いで、前記Ａｌ箔集電体を２０ｍｍ×４５ｍｍの大きさに切断し、前記Ａｌ箔が露出する箇所に、電池外部との導電接続のためのＡｌタブを超音波溶接することにより、集電体の両面にそれぞれ２０ｍｍ×３０ｍｍの大きさの正極合剤層を有する正極を作製した。

[0095] 前記正極の両側に、厚さ１６μｍのＰＥ製の微多孔フィルムよりなるセパレータを介して前記負極をそれぞれ積層し、一組の電極体を作製した。以下、実施例１と同様にして、定格容量３０ｍＡｈの非水電解液電池を作製した。

[0096] 実施例１、２および比較例１の各電池について、組み立てから２４時間放置した後、以下の項目について評価を行った。

[0097] ＜負極の平坦性＞

実施例１、２および比較例１の各電池について、定電流（６ｍＡ）－定電

圧（４．０Ｖ）充電を行い、充電電流が０．３ｍＡまで低下した時点で充電を終止し、電池を満充電状態とした。次いで、それぞれの電池をアルゴンガス雰囲気中で分解して負極を取り出し、その変形の程度を目視で確認した。なお、いずれの負極についても、クラッド材を構成するＡｌ箔の正極合剤層と対向する部分にＬｉ－Ａｌ合金が形成されており、周縁部の正極合剤層と対向していない部分は、Ｌｉと反応せずＡｌのままの状態で存在していた。

[0098] また、電池の充電完了時において、負極のＡｌ活性層におけるＬｉとＡｌとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量は、３１原子％であった。

[0099] 実施例１および比較例１の非水電解液電池について、取り出した負極の写真を図４および図５にそれぞれ示す。実施例１の電池では、Ａｌ活性層１０３におけるＬｉ－Ａｌ合金の形成により若干の湾曲を生じていたものの、図４から明らかなように負極はほぼ平坦性を維持しており、実施例１の電池に比べて負極の基材層の強度を高くした実施例２の電池では、図示はしないが、更に優れた平坦性を維持していた。一方、比較例１の電池では、図５にあるように、Ａｌ活性層１０３におけるＬｉ－Ａｌ合金の形成により負極が大きく湾曲している様子が認められた。

[0100] ＜高温貯蔵特性＞

実施例１、２および比較例１の各電池について、定電流（６ｍＡ）－定電圧（４．０Ｖ）充電を行い、充電電流が０．３ｍＡまで低下した時点で充電を終止した。次いで、６ｍＡの定電流で放電（放電終止電圧：２Ｖ）させて放電容量（初期放電容量）を測定し、更に、前記充電条件で充電を行って電池を満充電状態とした。いずれの電池も初期放電容量は３０ｍＡｈであった。

[0101] 満充電状態とした各電池を、８５℃で１０日間貯蔵した後、室温まで冷却してから、３０ｍＡの定電流で放電（放電終止電圧：２Ｖ）させた。更に、前記充電条件での充電と、３０ｍＡでの放電（放電終止電圧：２Ｖ）を行い、高温貯蔵後の放電容量（回復容量）を測定した。初期放電容量に対する回

復容量の割合により、各電池の高温貯蔵特性を評価した。

[0102] ＜充放電サイクル特性＞

実施例１、２および比較例１の各電池について、定電流（１５ｍＡ）－定電圧（４．０Ｖ）充電（ただし、充電電流が１．５ｍＡまで低下した時点で充電を終止）、および、３０ｍＡの電流値で２４分間の放電（放電容量：１２ｍＡｈ）による充放電サイクルを繰り返した。放電終了時の電池電圧が２Ｖより低くなるまでのサイクル数により、各電池の充放電サイクル特性を評価した。

[0103] 各電池の評価結果を表１に示す。表１において、「負極の平坦性」では、負極の変形はほとんど認められず平坦性が維持されていた場合を「◎」で示し、若干の変形が生じているもののほぼ平坦性が維持されていた場合を「○」で示し、負極が大きく湾曲していて平坦性が維持されていなかった場合を「×」で示す。

[0104] [表1]

	負極の平坦性	初期放電容量（mAh）	高温貯蔵特性（%）	充放電サイクル特性（回）
実施例1	○	30	99	98
実施例2	◎	30	105	120
比較例1	×	30	54	50

[0105] 表１に示す通り、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、その両面のそれぞれに接合されたＡｌ活性層（表面側にＬｉ－Ａｌ合金が形成されたＡｌ活性層）とを含有する積層体で構成された負極を有する実施例１、２の非水電解液電池は、充電を行っても負極の平坦性が良好に維持されており、また、高温貯蔵後の回復容量の割合が高く優れた高温貯蔵特性を有しており、更に、充放電サイクル特性評価時のサイクル数が比較的多く繰り返しの充電も可能であった。前記実施例の電池では、Ａｌ活性層の面積（総面積）が約２０ｃｍ^{2}と大きいため、金属基材層の強度が電池の特性に及ぼす影響が大きくなり、実施例１の電池よりも実施例２の電池の方が高温貯蔵特性および充放電サイ

クル特性が優れる結果となった。

[0106] これに対し、金属基材層の片面にのみＡｌ活性層が接合されている積層体で構成された負極を有する比較例１の電池は、充電後の負極の平坦性が維持されておらず、高温貯蔵特性が劣っており、充放電サイクル特性評価時のサイクル数も少なかった。

[0107] 比較例２

厚さ３０μｍのＣｕ箔の片面に、厚さ１００μｍのＡｌ箔を積層したクラッド材（積層金属箔）のＡｌ層の表面に、厚さ５０μｍのＬｉ箔を重ね、これを円形に打ち抜いて負極用の積層体とした。

[0108] 一方、正極は、コバルト酸リチウム：９７質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：１．５質量部と、バインダであるＰＶＤＦ：１．５質量部とを、ＮＭＰに分散させたスラリーを調製し、これを厚さ３０μｍのＡｌ箔の片面に塗布し、乾燥し、プレス処理を行った後、これを円形に打ち抜くことにより作製した。得られた正極の正極合剤層の厚みは１３０μｍであった。

[0109] 前記負極用積層体と前記正極とをセパレータ（ＰＥ製の微多孔膜で、厚みが１６μｍ）を介して積層し、非水電解液（ＰＣとＤＭＣとを体積比１：２で含む混合溶媒に、$LiBF_4$を１．０ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させた溶液）と共に電池容器内に封入して、図６に示す構造の２０１６コイン形セル（非水電解液電池）を作製した。

[0110] ここで、図６について説明すると、図６は、比較例２の非水電解液電池（コイン形セル）を模式的に表す縦断面図である。非水電解液電池１においては、正極２００が正極缶４００の内側に収容され、その上にセパレータ３００を介して負極前駆体（負極用積層体）１００が配置されている。また、負極前駆体１００は負極缶５００の内面と接触している。なお、図６では、負極前駆体（負極用積層体）１００の各層や、正極２００の各層（正極合剤層および集電体）は区別して示していない。更に、電池１の内部には非水電解液（図示しない）が注入されている。

[0111] 非水電解液電池１において、正極缶４００は正極端子を兼ねており、負極缶５００は負極端子を兼ねている。そして、正極缶４００の開口部は、正極缶４００の開口端部の内方への締め付けにより、負極缶５００の周縁部に配設した樹脂製で環状のパッキング６００を押圧して負極缶５００の周縁部と正極缶４００の開口端部の内周面とに圧接させて封口されている。すなわち、非水電解液電池１は、正極端子（正極缶４００）と負極端子（負極缶５００）との間に樹脂製のパッキング６００が介在しており、このパッキング６００によって封止されている。

[0112] なお、比較例２のコイン形非水電解液電池は、金属基材層の片面にのみＡｌ金属層を有するクラッド材を使用し、そのＡｌ金属層の表面にＬｉ箔を積層して構成した積層体を用いて形成した負極を有する例であり、また、負極に係る金属基材層を、引っ張り強度が低い材料で構成した例であるが、負極に係る金属基材層を、引っ張り強度が高い材料（Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金）で構成した非水電解液電池の態様（２）においても、図２に示す構造とすることができる。

[0113] 比較例３

厚さ１００μｍのＡｌ箔の片面に、厚さ５０μｍのＬｉ箔を重ね、これを円形に打ち抜き、更に厚さ３０μｍの円形のＣｕ箔と重ね合わせて負極用の積層体とした以外は比較例２と同様にして、２０１６コイン形セルを作製した。

[0114] 比較例２および比較例３のコイン形セルについて、定電流（０．３６ｍＡ）－定電圧（３．９Ｖ）充電により、充電電流が０．０３６ｍＡに低下するまで充電し、初回充電効率を求めた。

[0115] また、比較例２および比較例３のコイン形セルについて、前記条件で充電した後、－４０℃の環境下で電池を静置し、電池の温度が低下してから１０ｍＡの放電電流で放電を行い、－４０℃での放電特性を評価した。

[0116] 更に、比較例２および比較例３のコイン形セルについて、前記条件で充電した後、８５℃の環境下で電池を４０日間貯蔵し、貯蔵後の電池の内部抵抗

を測定して高温貯蔵特性を評価した。

[0117] 前記の各評価結果を表２および図７に示す。

[0118] [表2]

	初回充電効率（%）	高温貯蔵後の内部抵抗（Ω）
比較例2	92	14.5
比較例3	88	18.2

[0119] 表２に示す通り、ＡＩ箔およびＬｉ箔由来のＡＩ活性層と、Ｃｕ箔からなる金属基材層とが接合している負極を有する比較例２のコイン形セルは、ＡＩ活性層と金属基材層とが接合していない負極を有する比較例３のコイン形セルに比べて、初回充電効率が高く可逆性に優れ、また高温貯蔵後の内部抵抗が低く、優れた貯蔵特性を有していた。

[0120] 更に、図７に示す通り、比較例２のコイン形セルは、比較例３のコイン形セルに比べて－４０℃での放電時の電圧が高く、放電時間も長時間となり、低温でも優れた動作特性を有する非水電解液電池であった。

[0121] 比較例２のコイン形セルは、負極のＡＩ活性層の面積が小さいため、比較的強度の低い金属基材層（Ｃｕ箔）の片面にのみＡＩ金属層を有するクラッド材を用いたにもかかわらず、ある程度良好な特性を有する電池となった。

[0122] （非水電解液電池システムの評価）

実施例３

実施例１の非水電解液電池と充放電装置とを組み合わせることにより、非水電解液電池システムを構成した。

[0123] 比較例４

実施例１のクラッド材について、ＡＩ箔の厚さを１０μｍとした以外は、実施例と同様にして電極体を作製し、更に、この電極体を用いた以外は、実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。

[0124] 前記非水電解液電池と充放電装置とを組み合わせることにより、非水電解

液電池システムを構成した。

[0125] 比較例５

実施例１のクラッド材について、ＡＩ箔の厚さを１００μｍとした以外は、実施例１と同様にして電極体を作製し、更に、この電極体を用いた以外は、実施例１と同様にして非水電解液電池を作製した。

[0126] 前記非水電解液電池と充放電装置とを組み合わせることにより、非水電解液電池システムを構成した。

[0127] 実施例３および比較例４、５の非水電解液電池システムを構成する電池について、それぞれ定電流（６ｍＡ）－定電圧（４．０Ｖ）充電を行い、充電電流が０．３ｍＡまで低下した時点で充電を終止し、次いで、６ｍＡの定電流で放電（放電終止電圧：２．０Ｖ）を行う充放電サイクルを３サイクル行い、充電後のＬｉ含有量と放電容量とを測定した。これらの結果を表３に示す。

[0128] [表3]

	充電終了時のLiの含有量（原子%）	1サイクル目放電容量（mAh）	2サイクル目放電容量（mAh）	3サイクル目放電容量（mAh）
実施例3	31	30	31	31
比較例4	51	33	14	8
比較例5	9	25	25	24

[0129] 表３における「充電終了時のＬｉの含有量」は、ＬｉとＡＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量を意味しており、１サイクル目の充電での値を示している。

[0130] 実施例３の非水電解液電池システムでは、２サイクル目以降も、充電後の負極におけるＬｉとＡＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量は、１サイクル目とほぼ同じ値となり、１５～４８原子％の範囲であったため、放電容量がほぼ一定で安定しており、ある程度の回数の充放電サイクルが可能な電池システムを構成することができた。

[0131] 一方、比較例４の非水電解液電池システムでは、１サイクル目の充電後の負極におけるＬｉの含有量が、４８原子％を超えていたため、サイクルと共に大幅な容量低下を生じた。また、比較例５の非水電解液電池システムでは、充電後の負極におけるＬｉの含有量が、２サイクル目以降も１５原子％未満となったため、実施例３に比べて放電容量が低い値となった。

[0132] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明の非水電解液電池は、繰り返しの充電が可能であり、かつ高温環境下での貯蔵特性が良好であることから、こうした特性を生かして、車両緊急通報システムの電源用途のように、高温環境下で長期にわたって容量を良好に維持できることが求められる用途に好ましく適用することができる。

符号の説明

[0134]
１ 非水電解液電池
１００ 負極、負極前駆体（負極用積層体）
１０１ 積層金属箔
１０１ａ 金属基材層
１０１ｂ Ａｌ金属層
１０２ Ｌｉ箔
１０３ Ａｌ活性層
２００ 正極
３００ セパレータ
４００ 正極缶
５００ 負極缶
６００ 樹脂製のパッキング

７００　ラミネートフィルム外装体

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極とがセパレータを介して重ねられた電極体と、非水電解液とを有する非水電解液電池であって、

前記負極は、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層の両面にそれぞれ接合されたＡｌ活性層とを含有する積層体を有し、

前記Ａｌ活性層の少なくとも表面側には、Ｌｉ－Ａｌ合金が形成されていることを特徴とする非水電解液電池。

[請求項2] 前記Ｌｉと合金化しない金属基材層が、Ｃｕ、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成されている請求項１に記載の非水電解液電池。

[請求項3] 前記金属基材層は、体積固有抵抗が８０×１０$^{-6}$Ω・ｃｍ以下の材料で構成されている請求項１に記載の非水電解液電池。

[請求項4] 前記Ａｌ活性層の面積が、１０ｃｍ^{2}以上である請求項１に記載の非水電解液電池。

[請求項5] 前記金属基材層の厚みが、１０～５０μｍである請求項１に記載の非水電解液電池。

[請求項6] 前記正極は、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を含有している請求項１に記載の非水電解液電池。

[請求項7] 正極と負極とがセパレータを介して重ねられた電極体と、非水電解液とを有する非水電解液電池であって、

前記負極は、Ｌｉと合金化しない金属基材層と、前記金属基材層に接合されたＡｌ活性層とを含有する積層体を有し、

前記Ａｌ活性層の少なくとも表面側には、Ｌｉ－Ａｌ合金が形成されており、

前記金属基材層は、Ｎｉ、ＴｉおよびＦｅより選択される金属またはその合金で構成されていることを特徴とする非水電解液電池。

[請求項8] 請求項１または７に記載の非水電解液電池の製造方法であって、

Ｌｉと合金化しない金属基材層にＡｌ金属層が接合された積層金属

箔を用い、

前記ＡＩ金属層の少なくとも表面側にＬｉ－ＡＩ合金を形成してＡＩ活性層とすることを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

[請求項9] 前記積層金属箔がクラッド材である請求項８に記載の非水電解液電池の製造方法。

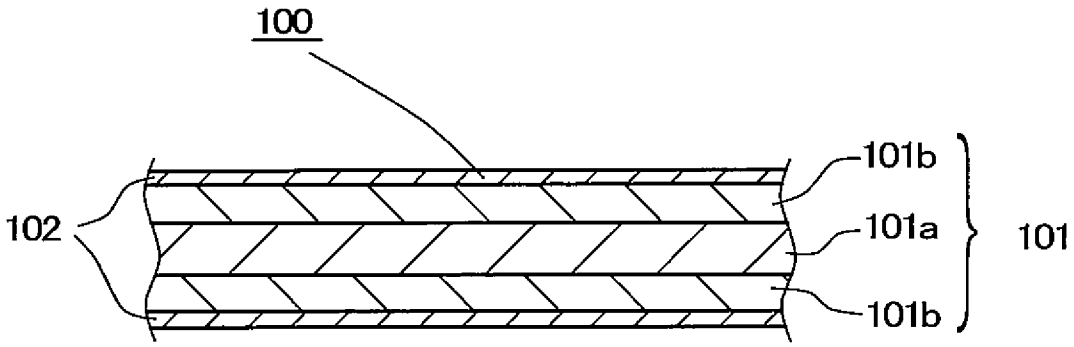
[請求項10] 前記積層金属箔の金属基材層の厚みが、１０～５０μｍである請求項８に記載の非水電解液電池の製造方法。

[請求項11] 前記積層金属箔のＡＩ金属層の厚みが、１０～１５０μｍである請求項８に記載の非水電解液電池の製造方法。

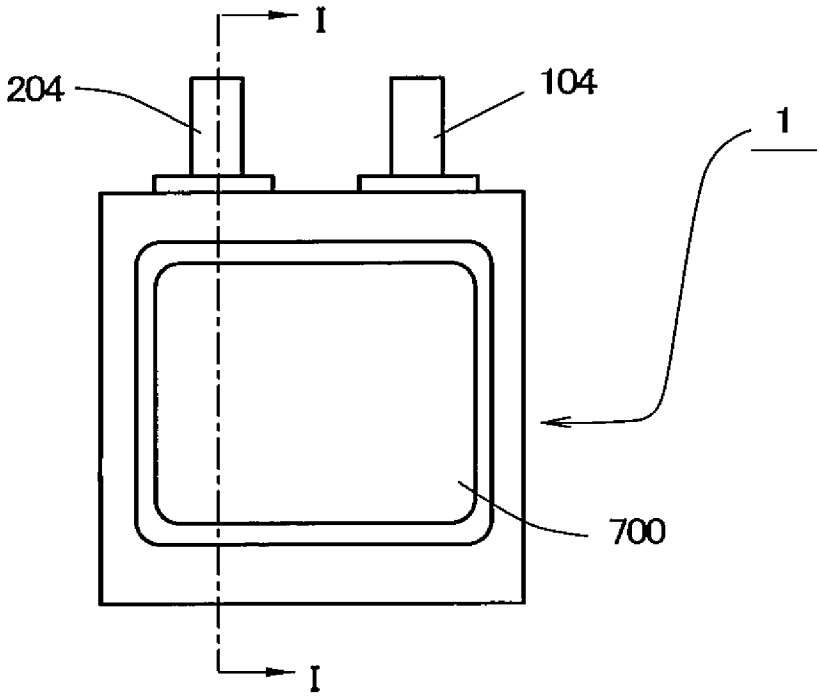
[請求項12] 請求項１または７に記載の非水電解液電池と、充電回路とを有する非水電解液電池システムであって、

前記ＡＩ活性層におけるＬｉとＡＩとの合計を１００原子％としたときのＬｉの含有量が、充電終了時に、１５～４８原子％であることを特徴とする非水電解液電池システム。

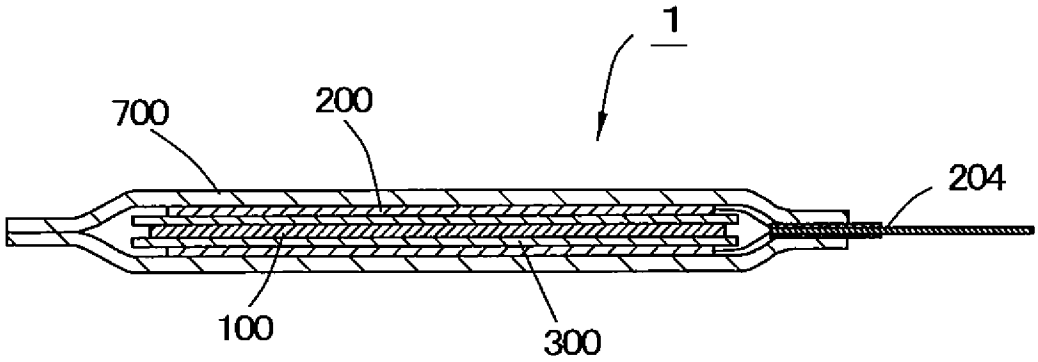
[図1]



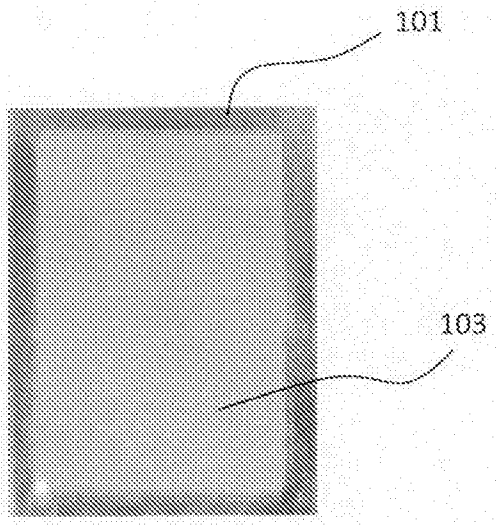
[図2]



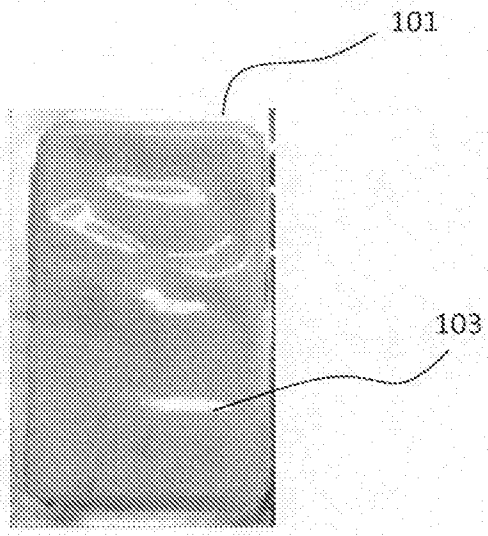
[図3]



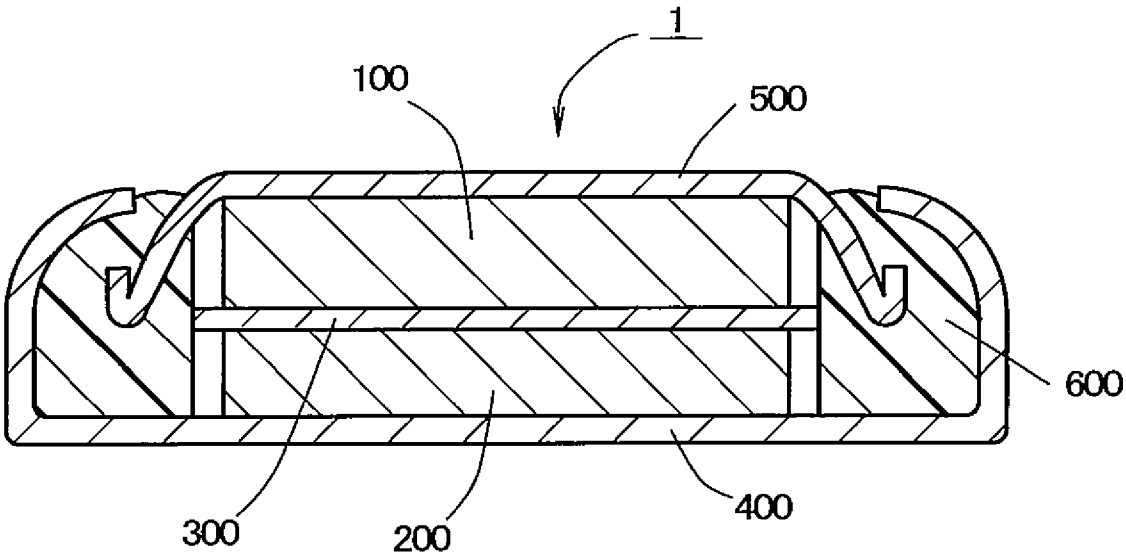
[図4]



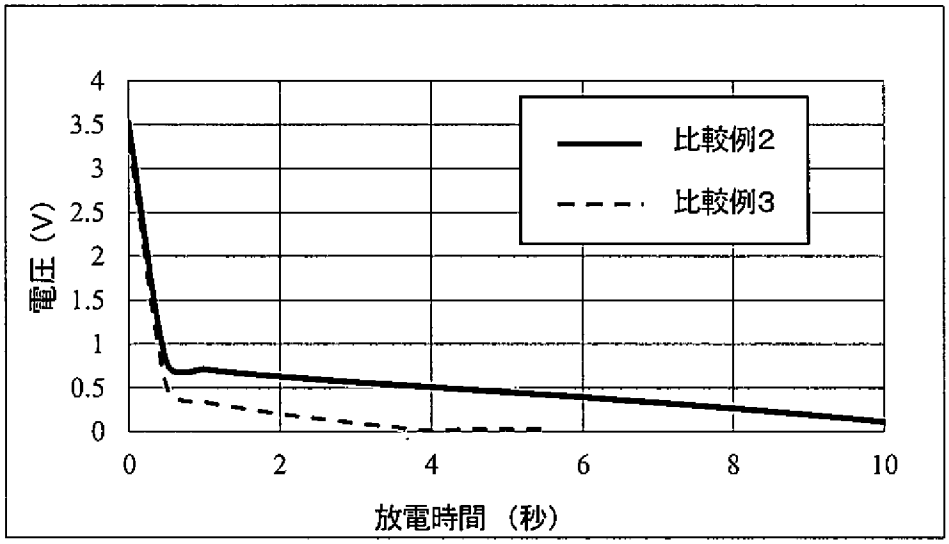
[図5]



[図6]


1
100
500
600
300
200
400

[図7]


4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
電圧（V）
0
2
4
6
8
10
放電時間（秒）
比較例2
比較例3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/134(2010.01)i, *H01M4/66*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0566*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/134, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-106628 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 April 1998 (24.04.1998), claims 1, 2; paragraphs [0007], [0015]; examples (particularly, paragraph [0024]) (Family: none)	1-12
A	JP 2005-79077 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims 1 to 4; examples (Family: none)	1-12
A	JP 3-108260 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 08 May 1991 (08.05.1991), claim 1; examples (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)	08 December 2015 (08.12.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075429

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 17586/1993(Laid-open No. 70159/1994) (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 September 1994 (30.09.1994), claims 1 to 4; examples (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７５４２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 10-106628 A（三洋電機株式会社）1998.04.24, 請求項１，２、段落０００７，００１５，実施例（特に段落００２４）（ファミリーなし）	１－１２
A	JP 2005-79077 A（三洋電機株式会社）2005.03.24, 請求項１－４、実施例（ファミリーなし）	１－１２
A	JP 3-108260 A（日立マクセル株式会社）1991.05.08, 請求項１、実施例（ファミリーなし）	１－１２

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．１１．２０１５	０８．１２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９４４５
植前　充司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	日本国実用新案登録出願 5-17586 号(日本国実用新案登録出願公開 6-70159 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM（日本電池株式会社）1994.09.30, 請求項１－４、実施例（ファミリーなし）	１－１２