

(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2008-41402

(P2008-41402A)

(43) 公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	A		5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	D		5 H O 3 0
HO 1 M 4/58	(2006.01)	HO 1 M 4/58			5 H O 5 0
HO 1 M 10/48	(2006.01)	HO 1 M 4/02	C		
		HO 1 M 10/48	P		
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 40 頁)					

(21) 出願番号	特願2006-213577 (P2006-213577)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成18年8月4日(2006.8.4)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池、電池パック及び自動車

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ガス発生が少なく、長寿命で、大電流性能に優れた非水電解質電池と、この非水電解質電池を用いた電池パック及び自動車を提供する。

【解決手段】正極と、リチウム吸蔵・放出電位が0.4V (vs Li/Li⁺) 以上貴な負極活物質と炭素質物を含む導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備する非水電解質電池であって、前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、0.01 μm以上0.2 μm以下のモード径を有する第1のピークと、0.003 μm以上0.02 μm以下のモード径を有する第2のピークとを有し、前記第1ピーク下の空隙の体積及び前記第2ピーク下の空隙の体積が、前記負極の重量(前記負極集電体の重量を除く)1 g 当り、それぞれ、0.05 mL以上0.5 mL以下、0.0001 mL以上0.02 mL以下であることを特徴とする非水電解質電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、

リチウム吸蔵・放出電位が 0.4V (vs Li/Li^+) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤と、前記負極活物質及び前記導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、

不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備する非水電解質電池であって、

前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のモード径を有する第1のピークと、 $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下のモード径を有する第2のピークとを有し、前記水銀圧入法による直径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積及び前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、それぞれ、 0.05 mL 以上 0.5 mL 以下、 0.0001 mL 以上 0.02 mL 以下であることを特徴とする非水電解質電池。

10

【請求項 2】

前記不飽和炭化水素基を有するスルトン類が1, 3-プロペンスルトンか、1, 4-ブテンスルトンあるいはその両者であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記非水電解質中の前記不飽和炭化水素基を有するスルトン類の含有量が、 0.001 重量%以上 10 重量%以下であることを特徴とする請求項1～2いずれか1項記載の非水電解質電池。

20

【請求項 4】

前記非水電解質は、飽和炭化水素基を有するスルトン類をさらに含有することを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記飽和炭化水素基を有するスルトン類が1, 3-プロパンスルトンか、1, 4-ブタンスルトンあるいはその両者であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

前記非水電解質中の前記飽和炭化水素基を有するスルトン類の含有量が、 0.001 重量%以上 10 重量%以下であることを特徴とする請求項4または5記載の非水電解質電池。

30

【請求項 7】

前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、 0.0005 mL 以上 0.01 mL 以下であることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項 8】

前記第2のピークのモード径は $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.015\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であることを特徴とする請求項1～7いずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項 9】

前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積は、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、 0.1 m^2 以上 10 m^2 以下であることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の非水電解質電池。

40

【請求項 10】

前記水銀圧入法による直径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積は、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、 5 m^2 以上 50 m^2 以下であることを特徴とする請求項1～9いずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項 11】

前記負極活物質が、リチウムチタン酸化物であることを特徴とする請求項1～10いずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項 12】

50

前記リチウムチタン酸化物が、スピネル構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 1 3】

前記非水電解質は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよび γ -ブチロラクトンからなる群のうち 2 種以上を混合した溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 1 4】

前記非水電解質は、 γ -ブチロラクトンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 いずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 1 5】

前記正極は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 1 6】

非水電解質電池を具備する電池パックであって、前記非水電解質電池は、正極と、

リチウム吸蔵・放出電位が 0.4V (vs Li/Li^+) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤と、前記負極活物質及び前記導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、

不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備し、

前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のモード径を有する第 1 のピークと、 $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下のモード径を有する第 2 のピークとを有し、前記水銀圧入法による直径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積及び前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、それぞれ、 0.05 mL 以上 0.5 mL 以下、 0.0001 mL 以上 0.02 mL 以下であることを特徴とする電池パック。

【請求項 1 7】

前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、 0.0005 mL 以上 0.01 mL 以下であることを特徴とする請求項 1 6 記載の電池パック。

【請求項 1 8】

前記水銀圧入法による直径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積は、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1 g 当り、 0.1 m^2 以上 10 m^2 以下であることを特徴とする請求項 1 6 または 1 7 記載の電池パック。

【請求項 1 9】

前記非水電解質電池の電池電圧を検知する保護回路を具備することを特徴とする請求項 1 6 ~ 1 8 いずれか 1 項記載の電池パック。

【請求項 2 0】

請求項 1 6 記載の電池パックを具備することを特徴とする自動車。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池、電池パック及び自動車に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオンが負極と正極間を移動することにより充放電が行われる非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として盛んに研究開発が進められている。

【0003】

正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質として炭素質物を用

10

20

30

40

50

いる非水電解質電池が既に商用化されている。リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属成分として、C o、M n、N i等を用いるのが一般的である。

【0004】

近年、炭素質物に比してリチウム吸蔵放出電位が約1.55V vs Li/Li⁺と高いリチウムチタン酸化物を負極活物質として用いた非水電解質電池が実用化された。リチウムチタン酸化物は、充放電に伴う体積変化が少ないためにサイクル性能に優れている。また、リチウムチタン酸化物のリチウム吸蔵・放出が、負極にリチウム金属が析出することがない原理に基づいているため、大電流での充電が可能になる。すなわち、急速充電を行うことができる。

【0005】

ところで、このリチウムチタン酸化物は導電性に乏しく、大電流で充放電を行うためには導電助剤を混合することが好ましい。特許文献1においては、導電助剤の添加に加えて、電解液にエチレンサルファイトやプロパンサルTONを添加して、チタン酸リチウム負極の導電性向上を図っている。

【0006】

導電助剤に炭素質物を用いた電池を高温環境下で保管すると顕著なガス発生が生じる。これは、チタン酸リチウム負極が作用する電位では導電助剤である炭素質物に安定な被膜が形成されず、電解液と接触する面で絶えず電解液を分解して消費するためである。

【0007】

これに対して特許文献2では、電解液にジエチルサルファイトやジメチルサルファイトなどの鎖状サルファイトを添加して、負極表面に皮膜を形成させて負極からのガス発生を抑制している。しかしながら、このような皮膜はチタン酸リチウム表面でのリチウムイオン、あるいは電子の移動を阻害するため、電池の大電流性能（高率負荷特性）を低下させる問題があった。

【0008】

ところで、特許文献3には、 $Li_xM_yV_zO_{2+d}$ で表されるバナジウム酸化物からなる負極活物質が、 $0.1 \sim 10 \mu m$ の径を有する空孔体積を粒子重量当り $10^{-3} cc/g \sim 0.8 cc/g$ 有することが開示されている。

【特許文献1】特開2003-163029公報

【特許文献2】特開2005-317508公報

【特許文献3】特開2005-72008号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ガス発生が少なく、長寿命で、大電流性能に優れた非水電解質電池と、この非水電解質電池を用いた電池パック及び自動車を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る非水電解質電池は、正極と、

リチウム吸蔵・放出電位が0.4V (vs Li/Li⁺) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤と、前記負極活物質及び前記導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、

不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備する非水電解質電池であって、

前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、 $0.01 \mu m$ 以上 $0.2 \mu m$ 以下のモード径を有する第1のピークと、 $0.003 \mu m$ 以上 $0.02 \mu m$ 以下のモード径を有する第2のピークとを有し、前記水銀圧入法による直径が $0.01 \mu m$ 以上 $0.2 \mu m$ 以下の空隙の体積及び前記水銀圧入法による直径が $0.003 \mu m$ 以上 $0.02 \mu m$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く）1g当り、それぞれ、 $0.05 mL$ 以上 $0.5 mL$ 以下、 $0.0001 mL$ 以上 $0.02 mL$ 以下であることを特徴

10

20

30

40

50

とする。

【0011】

本発明に係る電池パックは、非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池は、正極と、

リチウム吸蔵・放出電位が $0.4V$ (vs Li/Li^+) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤と、前記負極活物質及び前記導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、

不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備し、

前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、 $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下のモード径を有する第1のピークと、 $0.003\mu m$ 以上 $0.02\mu m$ 以下のモード径を有する第2のピークとを有し、前記水銀圧入法による直径が $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下の空隙の体積及び前記水銀圧入法による直径が $0.003\mu m$ 以上 $0.02\mu m$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） $1g$ 当り、それぞれ、 $0.05mL$ 以上 $0.5mL$ 以下、 $0.0001mL$ 以上 $0.02mL$ 以下であることを特徴とする。

10

【0012】

本発明に係る自動車は、非水電解質電池を具備する電池パックを備え、前記非水電解質電池は、

正極と、

20

リチウム吸蔵・放出電位が $0.4V$ (vs Li/Li^+) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤と、前記負極活物質及び前記導電助剤が担持される負極集電体とを備える負極と、

不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する非水電解質とを具備し、

前記負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が、 $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下のモード径を有する第1のピークと、 $0.003\mu m$ 以上 $0.02\mu m$ 以下のモード径を有する第2のピークとを有し、前記水銀圧入法による直径が $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下の空隙の体積及び前記水銀圧入法による直径が $0.003\mu m$ 以上 $0.02\mu m$ 以下の空隙の体積が、前記負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） $1g$ 当り、それぞれ、 $0.05mL$ 以上 $0.5mL$ 以下、 $0.0001mL$ 以上 $0.02mL$ 以下であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ガス発生が少なく、長寿命で、大電流性能に優れた非水電解質電池と、この非水電解質電池を用いた電池パック及び自動車を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、リチウム吸蔵放出電位が $0.4V$ (vs Li/Li^+) 以上貴な負極活物質と、炭素質物を含む導電助剤とを含む多孔質な負極において、負極の空隙の水銀圧入法による直径分布が下記（A）、（B）の条件を満足した際に、不飽和炭化水素基を有するスルトン類を用いると、高温貯蔵時のガス発生が抑制され、大電流性能とサイクル性能に優れた非水電解質電池を実現できることを見出したことに基づくものである。

40

【0015】

（A）水銀圧入法による直径分布に、 $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下のモード径を有する第1のピークと、 $0.003\mu m$ 以上 $0.02\mu m$ 以下のモード径を有する第2のピークとが存在する。

【0016】

（B）水銀圧入法による直径が $0.01\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下の空隙の体積が、負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） $1g$ 当り、 $0.05mL$ 以上 $0.5mL$ 以下であ

50

る。また、水銀圧入法による直径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.02\mu\text{m}$ 以下の空隙の体積が、負極の重量（前記負極集電体の重量を除く） 1g 当り、 0.0001mL 以上 0.02mL 以下である。

【0017】

すなわち、リチウム吸蔵・放出電位が 0.4V （vs Li/Li^+ ）以上貴な負極活物質を含む負極を用いた非水電解質電池に対して、非水電解質への添加剤として不飽和炭化水素基を有するスルトン類を用いると、負極導電助剤である炭素質物には厚く、非水電解質の分解を抑制する皮膜が形成され、負極活物質表面には薄く安定な低抵抗の皮膜が形成されることを見出した。すなわち、負極導電助剤と負極活物質とで、選択的に異なる性状の皮膜を形成することを見出し、高温貯蔵時のガス発生を抑制することに成功した。

10

【0018】

また、発明者らは、上述した非水電解質を用いた場合には、負極に前述した（A），（B）に示す条件でマクロ孔とメソ孔を存在させることによって、負極活物質自身に形成される皮膜を更に低抵抗化させることに成功し、大電流性能とサイクル性能を損なうことなく、高温貯蔵時のガス発生が抑制された非水電解質電池を実現した。負極に前述した（A），（B）に示す条件でマクロ孔とメソ孔を存在させると、負極活物質及び導電助剤に選択的に異なる性状の皮膜を形成しつつ、負極の毛細管現象による非水電解質の含浸を大幅に促進することが可能となるからである。なお、黒鉛、リチウム金属、前述の特許文献3に記載された $\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_z\text{O}_{2+d}$ で表されるバナジウム酸化物のように、 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を用いると、炭素質物と同程度の厚い皮膜が形成されるため、負極に前述した（A），（B）に示す条件でマクロ孔とメソ孔を存在させても大電流性能とサイクル性能が低下する。

20

【0019】

以下、負極の空隙の水銀圧入法による直径分布（細孔径分布）を前記範囲に特定する理由を詳細に説明する。

【0020】

<第1のピーク>

第一のピークに反映される空隙（細孔）は、その概ねは活物質粒子、導電助剤、結着剤など、負極構成要素同士が形成する空隙に帰属される。

【0021】

負極の水銀圧入法による直径分布の第1のピークのモード径を $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、毛細管現象による非水電解質の含浸を促進することができる。同時に、モード径を $0.01\mu\text{m}$ 以上とするのは、以下の理由による。負極活物質表面及び負極導電助剤表面には、非水電解質との反応により生成した皮膜が形成される。このため、第1のピークのモード径を $0.01\mu\text{m}$ 未満にすると、皮膜形成により空隙が塞がれ、負極の保液性（非水電解質保持性）が低下し、大電流性能を低下させる。よって、第1のピークのモード径を $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることにより、毛細管現象による非水電解質の含浸を促進できると共に、皮膜形成によって空隙が塞がれてしまうのを回避することができる。更に好ましい範囲は $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

30

【0022】

水銀圧入法による直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の空隙体積は、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1g 当り 0.05mL 以上 0.5mL 以下である。まず、負極集電体の重量を除くとした理由について説明する。後述するように負極集電体にはアルミニウム箔のような導電性基板が使用されている。負極重量から負極集電体の重量を差し引くことにより、直径分布とは無関係の重量分を除外することができる。空隙体積を 0.05mL/g 未満にすると、負極内の非水電解質が枯渇するため、サイクル性能もしくは大電流性能が低下する。また、空隙体積が 0.5mL/g を超えると、非水電解質の分布が負極側に偏り、正極での非水電解質の枯渇を招く。空隙体積のより好ましい範囲は、 0.1mL/g 以上 0.3mL/g 以下である。

40

【0023】

50

水銀圧入法による直径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積は、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1g 当り 5m^2 以上 50m^2 以下であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。負極集電体の重量を除くとした理由は、前述した通りである。また、空隙表面積を $5\text{m}^2/\text{g}$ 未満にすると、負極の皮膜抵抗が小さくなり難く、また、非水電解質の含浸促進効果が小さくなり、さらにガス発生を抑制する良質な皮膜が形成され難くなる。空隙表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、電極密度が上げ難く、エネルギー密度が低下する他、電子伝導性の欠如により出力性能が低下する恐れがある。空隙の表面積のより好ましい範囲は、 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0024】

負極は、上記第1のピークに反映される空隙（マクロ孔）に加えて、下記第2のピークに反映される空隙（メソ孔）を有することが好ましい。下に第2のピークに反映される空隙について説明する。

10

【0025】

<第2のピーク>

第2のピークに反映される空隙（細孔）は、その概ねは負極活物質自身が有する空隙（細孔）に帰属される。

【0026】

水銀圧入法による直径分布の $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.02\mu\text{m}$ 以下の範囲にモード径を有する第2のピークを有する負極においては、非水電解質の含浸性が格段に高まり、優れた大電流性能とサイクル性能を実現することができる。これは、第2のピークの空隙が存在することにより、毛細管現象がより効果的に進み、負極活物質の表面の皮膜を低抵抗化できるからである。但し、第2のピークのモード径を $0.003\mu\text{m}$ 未満にすると、分子量の大きい電解質の拡散性が低下するため、逆に含浸性を低下させる恐れがある。よって、その下限値は $0.003\mu\text{m}$ とすることが好ましい。更に好ましくは、 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.015\mu\text{m}$ 以下である。

20

【0027】

水銀圧入法による直径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.02\mu\text{m}$ 以下の空隙体積が、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1g 当り、 0.0001mL 以上 0.02mL 以下である。負極集電体の重量を除くとした理由は、前述した通りである。空隙体積を $0.0001\text{mL}/\text{g}$ 未満にすると、非水電解質の含浸性を向上する効果が得られない。また、空隙体積が $0.02\text{mL}/\text{g}$ を超えると、負極活物質自身の強度が低下し、電極圧延時に粒子が崩壊しやすく、その結果、サイクル性能、および高率負荷特性が低下する。空隙体積のより好ましい範囲は、 $0.0005\text{mL}/\text{g}$ 以上 $0.01\text{mL}/\text{g}$ 以下である。

30

【0028】

負極の水銀圧入法による直径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.02\mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積は、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1g 当り、 0.1m^2 以上 10m^2 以下であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。負極集電体の重量を除くとした理由は、前述した通りである。また、空隙表面積を $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 未満にすると、負極の皮膜抵抗が小さくなり難く、非水電解質の含浸性を向上する効果が得難く、自己放電を抑制する効果が低下する。空隙表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、電極密度を上げ難く、エネルギー密度が低下する。空隙表面積のより好ましい範囲は、 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

40

【0029】

負極の水銀圧入法による空隙体積は、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1g 当り 0.1mL 以上 1mL 以下であることが望ましい。負極集電体の重量を除くとした理由は、前述した通りである。負極の空隙体積を $0.1\text{mL}/\text{g}$ 以上とすることにより、負極の非水電解質保持量を十分なものとすることができる。空隙体積が $0.1\text{mL}/\text{g}$ よりも小さくなると、負極内の非水電解質が枯渇し、サイクル性能もしくは大電流性能を低下させる恐れがある。また、負極の空隙体積を $1\text{mL}/\text{g}$ 以下とするのは、空隙体積が大き過ぎると、非水電解質の分布が負極側に偏り、正極での非水電解質の枯渇を招く恐れがあるため

50

である。よって、その上限値は 1.0 mL/g にすることが好ましい。更に好ましい範囲は 0.2 mL/g 以上 0.5 mL/g 以下である。

【0030】

負極の水銀圧入法による空隙表面積は、負極重量（負極集電体の重量を除く） 1 g 当たり、 5 m^2 以上 50 m^2 以下であることが望ましい。これは以下に説明する理由によるものである。負極集電体の重量を除くとした理由は、前述した通りである。空隙の比表面積を $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満にすると、負極と非水電解質との親和性が低くなるため、前述した直径分布による含浸性向上の効果を十分に得られない恐れがある。一方、空隙の比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものは、非水電解質の分布が負極に偏り、正極での非水電解質不足を招くため、充放電サイクル性能の改善を図れない。空隙の比表面積のより好ましい範囲は、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

10

【0031】

以下に、本発明の各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、各図は発明の説明とその理解を促すための模式図である。各図に示された装置の形状や寸法、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。

【0032】

（第一の実施の形態）

第一の実施の形態に係る非水電解質電池の一例について、図1、図2を参照してその構造を説明する。

20

【0033】

図1に示すように、外装部材7には、扁平状の渦巻きに捲回された捲回電極群6が収納されている。捲回電極群6は、正極3と負極4をその間にセパレータ5を介在させて扁平形状の渦巻に捲回した構造を有する。非水電解質は、捲回電極群6に保持されている。

【0034】

図2に示すように、捲回電極群6の最外周には負極4が位置している。この負極4の内周側にセパレータ5、正極3、セパレータ5、負極4、セパレータ5、正極3、セパレータ5が位置している。負極4は、負極集電体4aと、負極集電体4aに担持された負極活物質含有層4bとを備えるものである。負極4の最外周に位置する部分では、負極集電体4aの片面のみに負極活物質含有層4bが形成されている。正極3は、正極集電体3aと、正極集電体3aに担持された正極活物質含有層3bとを備えるものである。

30

【0035】

図1に示すように、帯状の正極端子1は、捲回電極群6の外周端近傍の正極集電体3aに電氣的に接続されている。一方、帯状の負極端子2は、捲回電極群6の外周端近傍の負極集電体4aに電氣的に接続されている。正極端子1及び負極端子2の先端は、外装部材7の同じ辺から外部に引き出されている。

【0036】

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

40

【0037】

1) 負極

負極は、集電体及び負極活物質含有層を備えるものである。負極活物質含有層は、リチウム吸蔵・放出電位が $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上貴な負極活物質と、炭素質物とを含む。

【0038】

前述した通りに、負極活物質のリチウム吸蔵・放出電位は $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上にするが、上限値としては、 $3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ が好ましく、より好ましくは $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上、 $2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下である。

【0039】

$0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上、 $3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下の範囲でリチウムを吸蔵することが

50

可能な負極活物質は、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、あるいは合金であることが好ましい。

【0040】

このような金属酸化物としては、例えば、チタン含有金属複合酸化物、例えば $\text{SnB}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{3.1}$ や SnSiO_3 などのスズ系酸化物、例えば SiO などのケイ素系酸化物、例えば WO_3 などのタングステン系酸化物などが挙げられる。中でも、チタン含有金属複合酸化物が好ましい。

【0041】

チタン含有金属複合酸化物は、金属酸化物の金属成分に少なくともチタンを含むものを言い、例えばチタン酸化物、チタン - 金属複合酸化物などを挙げることができる。具体的には、チタン含有金属複合酸化物としては、酸化物合成時はリチウムを含まないチタン系酸化物、スピネル構造あるいはラムスデライト構造を有するリチウムチタン酸化物、リチウムチタン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などを挙げることができる。スピネル構造を有するリチウムチタン酸化物としては、例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は 0 から 3 の範囲で充放電反応により変化する) を挙げることができる。一方、ラムスデライト構造を有するリチウムチタン酸化物としては、例えば $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (y は 0 から 3 の範囲で充放電反応により変化する) を挙げることができる。

10

【0042】

チタン系酸化物としては、 TiO_2 、 Ti と P 、 V 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する金属複合酸化物などが挙げられる。 TiO_2 はアナターゼ型で熱処理温度が 300 ~ 500 °C の低結晶性のものが好ましい。 Ti と P 、 V 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeO}$ (Me は Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素) などを挙げることができる。この金属複合酸化物は、結晶相とアモルファス相が共存もしくは、アモルファス相単独で存在したミクロ構造であることが好ましい。このようなミクロ構造であることによりサイクル性能が大幅に向上することができる。

20

【0043】

チタン含有金属複合酸化物の中でも、リチウムチタン酸化物、 Ti と P 、 V 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、 Co 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有する金属複合酸化物が好ましい。特に好ましいのはスピネル構造のリチウムチタン酸化物である。

30

【0044】

金属硫化物としては、例えば、例えば TiS_2 などのチタン系硫化物、例えば MoS_2 などのモリブデン系硫化物、例えば、 FeS 、 FeS_2 、 Li_xFeS_2 ($0 < x < 4$) などの鉄系硫化物などが挙げられる。

【0045】

金属窒化物としては、例えば、リチウム系窒化物 (例えば、 $(\text{Li}, \text{Me})_3\text{N}$ { Me は遷移金属元素 }) などが挙げられる。

40

【0046】

負極活物質の平均粒径は 1 μm 以下にすることが望ましい。例えば、平均粒径が 1 μm 以下のスピネル構造のリチウムチタン酸化物には、前述した第 2 のピークに帰属する空隙 (メソ孔) が存在する。これは、結晶の粒成長が進んでおらず、結晶サイズが小さいために結晶粒界面にメソ孔が生成するためか、あるいは焼成工程後の粉碎工程時にメソ孔と第 1 のピークに帰属する空隙 (マクロ孔) が導入されるためである。但し、平均粒径が小さ過ぎると、非水電解質の分布が負極側に偏り、正極での電解質の枯渇を招く恐れがあるため、その下限値は 0.001 μm にすることが好ましい。

【0047】

50

負極活物質は、その平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下で、かつ N_2 吸着による B E T 法での比表面積が $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることが望ましい。これにより、負極の直径分布を本実施形態で規定する範囲に制御しやすくなり、非水電解質の含浸性を高めることが可能となる。

【0048】

負極の気孔率（集電体を除く）は、20%以上、50%以下の範囲にすることが望ましい。これにより、負極と非水電解質との親和性に優れ、かつ高密度な負極を得ることができる。気孔度の更に好ましい範囲は、25%以上、40%以下である。

【0049】

負極の密度は、 $2\ \text{g/cc}$ 以上にすることが望ましい。負極密度を $2\ \text{g/cc}$ 未満にすると、前述した直径分布を有する負極を得られない恐れがあるからである。負極密度のより好ましい範囲は、 $2\ \text{g/cc}$ 以上、 $2.5\ \text{g/cc}$ 以下である。

10

【0050】

負極集電体は、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。負極集電体は、平均結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、集電体の強度を飛躍的に増大させることができるため、負極を高いプレス圧で高密度化することが可能となり、電池容量を増大させることができる。また、高温環境下（40℃以上）における過放電サイクルでの負極集電体の溶解・腐食劣化を防ぐことができるため、負極インピーダンスの上昇を抑制することができる。さらに、出力性能、急速充電、充放電サイクル性能も向上させることができる。平均結晶粒径のより好ましい範囲は $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましい範囲は $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

20

【0051】

平均結晶粒径は次のようにして求められる。集電体表面の組織を光学顕微鏡で組織観察し、 $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ 内に存在する結晶粒の数 n を求める。この n を用いて $S = 1 \times 10^6 / n\ (\mu\text{m}^2)$ から平均結晶粒子面積 S を求める。得られた S の値から下記（1）式により平均結晶粒子径 $d\ (\mu\text{m})$ を算出する。

【0052】

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

前記平均結晶粒子径の範囲が $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあるアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、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、前記結晶粒子径（直径）は、製造工程の中で、前記諸因子を組み合わせ調整される。

30

【0053】

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、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。

【0054】

導電助剤に含まれる炭素質物としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維、黒鉛が挙げられる。より好ましくは、熱処理温度が $800 \sim 2000$ の平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のコークス、黒鉛、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の炭素繊維が好ましい。炭素質物の N_2 吸着による B E T 比表面積は $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。導電助剤には、炭素質物のみを用いても良いが、アルミニウム粉末などの金属粉末、TiO₂ などの導電性セラミックスを併用しても良い。

40

【0055】

負極活物質含有層には結着剤を含有させることができる。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、コアシェルバインダーなどが挙げられる。

【0056】

負極活物質、負極導電助剤及び結着剤の配合比については、負極活物質は70重量%以

50

上 9 6 重量 % 以下、負極導電助剤は 2 重量 % 以上 2 8 重量 % 以下、結着剤は 2 重量 % 以上 2 8 重量 % 以下の範囲にすることが好ましい。負極導電助剤量が 2 重量 % 未満であると、負極活物質含有層の集電性能が低下し、非水電解質二次電池の大電流性能が低下する恐れがある。また、結着剤量が 2 重量 % 未満であると、負極活物質含有層と負極集電体の結着性が低下し、サイクル性能が低下する可能性がある。一方、高容量化の観点から、負極導電助剤及び結着剤は各々 2 8 重量 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

負極は、例えば、負極活物質、負極導電助剤（炭素質物）及び結着剤を汎用されている溶媒に懸濁し作製したスラリーを、負極集電体に塗布し、乾燥し、負極活物質含有層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。この際のスラリー作製は以下のように行う。まず、少量の溶媒に負極活物質、負極導電助剤及び結着剤を投入し、固形比率（溶媒に対する負極活物質、負極導電助剤及び結着剤の比率）が大きい状態で、プラネタリーミキサーなどで混練し、強い剪断力を掛けて固形分を均一に分散させる。この際、固形比率が十分に高くないと剪断力が小さくなり、凝集した負極活物質を十分に砕けなくなり、固形分が均一に分散されない。この工程は、負極活物質の粒子径が細くなるほど重要であり、平均粒子径が 1 μ m 以下の粒子を扱う場合には、特に重要となる。固形比率が高い状態で十分に混練を行った後、溶媒を加えながら固形比率を徐々に低下させて、塗工が可能な粘度に調整する。塗工可能な粘度に調整したスラリーを更に、セラミックボールをメディアとしてビーズミルで十分に混合する。この工程により、活物質粒子のエッジが削り取られ、活物質粒子の表面が平滑化され、高密度充填が可能になり、直径分布を小孔径側にシフトさせることができ、本実施形態に記載の直径分布を有する負極が得られる。この際、セラミックボールはガラス、アルミナ、ムライト、窒化ケイ素など種々の材質を用いることができるが、耐摩耗性、耐衝撃性の観点から、ジルコニア製のボールが好ましい。ボールの直径は 0 . 5 ~ 5 mm が好ましい。ボールの直径が 0 . 5 mm 未満であると衝撃力が小さくなる。また、ボールの直径が 5 mm より大きいとメディア同士の接触面積が少なくなり、混練能力が低下する。ボールの直径のより好ましい範囲は 1 ~ 3 mm である。

【 0 0 5 8 】

得られたスラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機などで圧延し、負極を完成させる。この際、ロール温度を 4 0 ~ 1 8 0 とすることが好ましい。ロール温度が低いと、プレス時に負極活物質よりも比重の軽い導電助剤が電極表面に浮き上がってしまい、適度な細孔を有する高密度な電極が得られず、非水電解質の含浸性が低下する。また、電池性能も低下してしまう。ロール温度が 1 8 0 よりも高いと、バインダーの結晶化が進行し、電極の柔軟性が低下し、負極活物質含有層が折れたり、剥がれ易くなる。その結果、生産性が低下、出力性能や充放電サイクル性能などの電池性能が低下する。ロール温度のより好ましい範囲は、9 0 ~ 1 5 0 である。

【 0 0 5 9 】

2) 非水電解質

非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調整される液状非水電解質、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。いずれの形態であっても良いが、いずれの形態の場合も非水電解質は、不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有する。不飽和炭化水素基を有するスルトン類を添加することによって、負極活物質表面に薄く緻密な皮膜を、また負極導電助剤表面に厚い皮膜を選択的に形成することができ、大電流性能とサイクル性能を低下させることなく、高温貯蔵時の負極からのガス発生を効果的に抑制できるからである。また、負極活物質表面に薄く緻密に形成される皮膜は、貯蔵時の自己放電を抑制する効果も有する。

【 0 0 6 0 】

不飽和炭化水素基を有するスルトン類の具体例として、エチレンスルトン、1 , 3 - プロペンスルトン、1 , 4 - ブテンスルトン、1 , 5 - ペンテンスルトン、1 - メチル - 1 , 3 - プロペンスルトン、1 - フルオロ - 1 , 3 - プロペンスルトン、2 - メチル - 1 , 3 - プロペンスルトン、3 - メチル - 1 , 3 - プロペンスルトン、1 - トリフルオロメチ

ル - 1 , 3 - プロペンスルトンなどを挙げることができる。これらの化合物のうちでも、1 , 3 - プロペンスルトンおよび 1 , 4 - ブテンスルトンが好ましい。

【 0 0 6 1 】

不飽和炭化水素基を有するスルトン類の含有量は、非水電解質総重量に対して、0 . 001 重量 % 以上 10 重量 % 以下であることが好ましい。含有量が 0.001 重量 % より小さいと良好なガス発生抑制効果が得られず、10 重量 % より大きいと皮膜が厚く疎に形成されて負極抵抗が大きくなってしまう。より好ましい範囲は、0.01 重量 % 以上 2 重量 % 以下である。

【 0 0 6 2 】

非水電解質には、上記不飽和炭化水素基を有するスルトン類に加えて、更に飽和炭化水素基を有するスルトン類を含有させても良い。

10

【 0 0 6 3 】

飽和炭化水素基を有するスルトン類として、1 , 3 - プロパンスルトン、1 , 4 - ブタンスルトン、1 , 5 - ペンタンスルトン、1 , 6 - ヘキサンスルトン、1 - メチル - 1 , 3 - プロパンスルトン、2 - メチル 1 , 3 - プロパンスルトン、3 - メチル 1 , 3 - プロパンスルトン、1 - メチル - 1 , 4 - ブタンスルトン、2 - メチル - 1 , 4 - ブタンスルトン、3 - メチル - 1 , 4 - ブタンスルトン、4 - メチル - 1 , 4 - ブタンスルトンなどを例示することができる。これらのうちで、1 , 3 - プロパンスルトンと 1 , 4 - ブタンスルトンが好ましい。

【 0 0 6 4 】

飽和炭化水素基を有するスルトン類の添加によって、負極活物質表面に更に低抵抗で安定な保護皮膜が生成する。

20

【 0 0 6 5 】

飽和炭化水素基を有するスルトン類の含有量は、非水電解質総重量に対して、0 . 001 重量 % 以上 10 重量 % 以下であることが好ましい。含有量が 0.001 重量 % より小さいと負極活物質の表面皮膜が低抵抗化され難く、10 重量 % より大きいと、高温環境下でそれ自体が分解してガス化してしまう。より好ましい範囲は、0.01 重量 % 以上、2 重量 % 以下である。

【 0 0 6 6 】

非水電解質には、揮発性がなく、不燃性のイオン性液体からなる常温溶融塩を含有させたものを使用することが可能である。

【 0 0 6 7 】

液状非水電解質は、電解質を 0 . 5 m o l / L 以上 2 . 5 m o l / L 以下の濃度で有機溶媒に溶解することにより、調製される。

30

【 0 0 6 8 】

電解質としては、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)、六フッ化砒素リチウム (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 [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩が挙げられる。使用する電解質の種類は、1 種類または 2 種類以上にすることができる。高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 LiPF_6 が最も好ましい。

【 0 0 6 9 】

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

40

【 0 0 7 0 】

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

50

リル (P A N)、ポリエチレンオキサイド (P E O) 等を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

好ましい有機溶媒として、プロピレンカーボネート (P C)、エチレンカーボネート (E C) および γ - ブチロラクトン (G B L) からなる群のうち、2 種以上を混合した混合溶媒が挙げられる。さらに好ましい有機溶媒として、 γ - ブチロラクトン (G B L) が挙げられる。この理由は以下の通りである。

【 0 0 7 2 】

まず第一に、 γ - ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートは沸点や引火点が高く、熱安定性に優れるためである。

【 0 0 7 3 】

第二に、 γ - ブチロラクトンは、鎖状カーボネートや環状カーボネートに比べて還元されやすい。還元時に、不飽和炭化水素基を有するスルトン類と相まって、更に安定な保護皮膜を形成させることができる。具体的には、 γ - ブチロラクトン > > エチレンカーボネート > プロピレンカーボネート > ジメチルカーボネート > メチルエチルカーボネート > ジエチルカーボネートの順に還元されやすく、この順に好適な溶媒となる。なお、> の数が多いほど、溶媒間の反応性に差があることを示している。

【 0 0 7 4 】

そのため、 γ - ブチロラクトンを電解液中に含有させると、リチウムチタン酸化物の作動電位域においても、リチウムチタン酸化物の表面に良好な皮膜が形成できる。この結果、自己放電を抑制し、非水電解質電池の高温貯蔵特性を向上できる。

【 0 0 7 5 】

上述の混合溶媒についても、類似のことが言える。

【 0 0 7 6 】

また、還元され易い常温溶融塩においても、同様の効果が得られる。さらに、常温溶融塩の場合、酸化もされ易いため、正極に作用して、自己放電の抑制やサイクル寿命を向上させる効果がある。

【 0 0 7 7 】

より良質な保護皮膜を形成するためには、 γ - ブチロラクトンの含有量を有機溶媒に対し 4 0 体積 % 以上 9 5 体積 % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

γ - ブチロラクトンを含む非水電解質は、上述した優れた効果を示すものの、粘度が高く、電極への含浸性が低下してしまう。しかしながら、平均粒径が 1 μ m 以下の負極活物質を用いると、 γ - ブチロラクトンを含む非水電解質であっても、非水電解質の含浸をスムーズに行うことが可能になり、生産性を向上させると共に、出力性能及び充放電サイクル性能を向上させることが可能となる。更に粘度が高い常温溶融塩を用いた場合にも同様の効果が現れる。

【 0 0 7 9 】

次いで、常温溶融塩を含む非水電解質について説明する。

【 0 0 8 0 】

常温溶融塩とは、常温において、少なくとも一部が液状を呈する塩を言い、常温とは電源が通常作動すると想定される温度範囲を言う。電源が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が 1 2 0 程度、場合によっては 6 0 程度であり、下限は - 4 0 程度、場合によっては - 2 0 程度である。中でも、- 2 0 以上 6 0 以下の範囲が適している。

【 0 0 8 1 】

リチウムイオンを含有した常温溶融塩には、リチウムイオンと有機物カチオンとアニオンから構成されるイオン性融体を使用することが望ましい。また、このイオン性融体は、室温以下でも液状であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

前記有機物カチオンとしては、以下の化 1 に示す骨格を有するアルキルイミダゾリウム

10

20

30

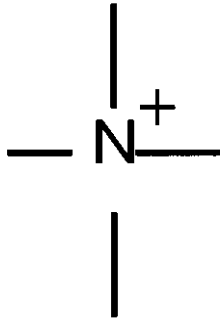
40

50

イオン、四級アンモニウムイオンが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

【 化 1 】



化1

10

【 0 0 8 4 】

前記アルキルイミダゾリウムイオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオン、テトラアルキルイミダゾリウムイオンなどが好ましい。ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては 1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウムイオン (M E I⁺)、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、 1 , 2 - ジエチル - 3 - プロピルイミダゾリウムイオン (D M P I⁺)、テトラアルキルイミダゾリウムイオンとして、 1 , 2 - ジエチル - 3 , 4 (5) - ジメチルイミダゾリウムイオンが好ましい。

20

【 0 0 8 5 】

前記四級アンモニウムイオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンや環状アンモニウムイオンなどが好ましい。テトラアルキルアンモニウムイオンとしてはジメチルエチルメトキシアンモニウムイオン、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムイオン、ジメチルエチルエトキシエチルアンモニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオンが好ましい。

【 0 0 8 6 】

上記アルキルイミダゾリウムイオンまたは四級アンモニウムイオン (特にテトラアルキルアンモニウムイオン) を用いることにより、融点を 1 0 0 以下、より好ましくは 2 0 以下にすることができる。さらに負極との反応性を低くすることができる。

30

【 0 0 8 7 】

前記リチウムイオンの濃度は、 2 0 m o l % 以下であることが好ましい。より好ましい範囲は、 1 m o l % 以上 1 0 m o l % 以下の範囲である。前記範囲にすることにより、 2 0 以下の低温においても液状の常温溶融塩を容易に形成できる。また常温以下でも粘度を低くすることができ、イオン伝導度を高くすることができる。

【 0 0 8 8 】

前記アニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ などから選ばれる一種以上のアニオンと共存することが好ましい。複数のアニオンを共存することにより、融点が 2 0 以下の常温溶融塩を容易に形成できる。より好ましくは融点が 0 以下の常温溶融塩にすることができる。より好ましいアニオンとしては、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ が挙げられる。これらのアニオンによって 0 以下の常温溶融塩の形成がより容易になる。

40

【 0 0 8 9 】

3) 正極

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

【 0 0 9 0 】

正極活物質としては、酸化物、硫化物、ポリマー等が挙げられる。

50

【0091】

例えば、酸化物としては、Liを吸蔵した二酸化マンガン(MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または Li_xMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(例えば Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物(例えば Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(例えば Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 等)、硫酸鉄(例えば $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物(例えば V_2O_5)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物等が挙げられる。なお、 x 、 y は0~1の範囲であることが好ましい。

10

【0092】

例えば、ポリマーとしては、ポリアニリンやポリピロール等の導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料等が挙げられる。その他に、イオウ(S)、フッ化カーボン等も使用できる。

【0093】

高い正極電圧が得られる正極活物質としては、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、リチウムリン酸鉄、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物等が挙げられる。

20

【0094】

前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の組成は $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (但し、モル比 a, b, c 及び d は0 a 1.1、0.1 b 0.5、0 c 0.9、0.1 d 0.5)であることが好ましい。

【0095】

中でも、常温溶融塩を含む非水電解質を用いる際には、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を用いることが、サイクル寿命の観点から好ましい。これは、上記正極活物質と常温溶融塩との反応性が少なくなるためである。

【0096】

正極活物質として特に好ましいのは、層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物である。層状結晶構造としては、例えば、層状岩塩型構造などを挙げることができる。層状結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびリチウムマンガン複合酸化物からなる群から少なくとも一つ選ばれることが好ましい。これらは、充放電における平均作動電圧が特に高いためである。具体的には、リチウムコバルト酸化物(例えば Li_xCoO_2)、リチウムマンガン複合酸化物(例えば Li_xMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物(例えば Li_xNiO_2)の他、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)等が挙げられる。なお、 x および y は、0以上1以下であることが好ましい。

30

40

【0097】

また、一次電池用の正極活物質には、例えば、二酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、硫化鉄、フッ化カーボンなどが挙げられる。

【0098】

正極活物質の一次粒子径は、100nm以上1 μm 以下であると好ましい。100nm以上であると、工業生産上扱いやすい。1 μm 以下であると、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることができる。

【0099】

正極活物質の比表面積は、0.1 m^2/g 以上10 m^2/g 以下であることが好ましい。0.1 m^2/g 以上であると、リチウムイオンの吸蔵・放出サイトを十分に確保できる。

50

10 m²/g 以下であると、工業生産上扱いやすく、良好な充放電サイクル性能を確保できる。

【0100】

集電性を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための正極導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物を挙げることができる。

【0101】

正極活物質と正極導電助剤を結着させるための結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ素系ゴム等が挙げられる。

【0102】

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

【0103】

正極は、例えば、正極活物質、正極導電助剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁し作製したスラリーを、正極集電体に塗布し、乾燥し、正極活物質含有層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。その他、正極活物質、正極導電助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。

【0104】

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

【0105】

前記平均結晶粒径の範囲が50 μm以下の範囲にあるアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、材料組織、不純物、加工条件、熱処理履歴、ならびに焼鈍条件など複数の因子に複雑に影響され、前記結晶粒径は製造工程の中で、前記諸因子を組合せて調整される。

【0106】

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

【0107】

4) セパレータ

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、またはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。中でも、ポリエチレン又はポリプロピレンからなる多孔質フィルムは、一定温度において熔融し、電流を遮断することが可能であり、安全性向上の観点から好ましい。

【0108】

本発明者らは、セパレータの直径分布が、非水電解質電池の大電流性能、あるいは高温貯蔵耐性、特に充電状態の耐性と相関関係があることを見出した。

【0109】

電池の大電流性能は、セパレータに大孔径の空隙（細孔）が多く存在する場合、すなわち、セパレータの直径分布を測定したとき、メディアン径がモード径よりも大きい場合にさらに改善される。また、負極活物質にリチウム吸蔵電位が $0.4\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上貴な負極活物質を含有させることで、セパレータに大孔径の空隙が存在した場合であっても、負極表面上における金属リチウムの析出を完全に抑制することができ、内部短絡が防止される。

【0110】

すなわち、セパレータの直径分布を測定したとき、メディアン径がモード径よりも大きいセパレータを用い、かつ負極活物質にリチウム吸蔵電位が $0.4\text{ V (vs. Li/Li+)}$ 以上貴な負極活物質を含有させることで、内部短絡を生じさせず、大電流性能を向上させることが可能となる。

10

【0111】

さらに、前述した物性を有するセパレータと負極活物質を併用した場合には、高温貯蔵耐性が格段に向上する。その理由は以下による。

【0112】

セパレータは高温環境下に晒されるほど、高電位（酸化雰囲気）環境に晒されるほど、抵抗が増加する。すなわち、セパレータ自身の変質、電極表面で生じる副反応に伴う、反応生成物の堆積（セパレータの目詰まり）により、セパレータの抵抗が増加し、電池性能を低下させる。このとき、正極と非水電解質との界面で生じる分解生成物の一部は電位の低い負極表面で堆積し易い。

20

【0113】

上記負極活物質を使用することによって負極電位が高くなるため、分解生成物は負極側で析出し難くなる。また、前述した物性を有するセパレータは、負極に接することによる目詰まりと、セパレータ自身の変質による目詰まりも抑制できる。このため、充電状態で高温環境に長時間晒されても、大電流性能の低下を格段に抑制することが可能となる。

【0114】

セパレータは、空隙の水銀圧入法によるメディアン径が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。メディアン径が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、セパレータの膜抵抗が大きくなり出力が低下してしまう。また、 $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、セパレータのシャットダウンが均等に起こらずに安全性が低下するほか、毛細管現象による非水電解質の拡散が起こり難くなり、非水電解質の枯渇によるサイクル劣化を誘発する。より好ましい範囲は $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

30

【0115】

セパレータは、空隙の水銀圧入法によるモード径が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。モード径が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、セパレータの膜抵抗が大きくなり出力が低下し、さらに高温・高電圧環境下でセパレータが変質して細孔が潰れ、出力が低下してしまう。また、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、セパレータのシャットダウンが均等に起こらずに、安全性が低下してしまう。より好ましい範囲は $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0116】

セパレータの気孔率は 45% 以上 75% 以下であることが好ましい。気孔率が 45% より小さいと、セパレータ中のイオンの絶対量が少なくなり出力が低下する。気孔率が 75% より大きいと、セパレータの強度が低下するほか、シャットダウンが均等に起こらずに安全性が低下する。より好ましい範囲は、 50% 以上 60% 以下である。

40

【0117】

5) 外装部材

外装部材としては、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。金属製容器の肉厚は、 0.2 mm 以下であるとより好ましい。

【0118】

50

形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型等が挙げられる。なお、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。

【0119】

ラミネートフィルムは、金属層と金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムである。軽量化のために、金属層はアルミニウム箔若しくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂層は、金属層を補強するためのものであり、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行うことにより成形する。

【0120】

金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金等が挙げられる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は1%以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0121】

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属缶は、平均結晶粒径が50 μ m以下であることが好ましい。より好ましくは30 μ m以下である。更に好ましくは5 μ m以下である。前記平均結晶粒径を50 μ m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缶の強度を飛躍的に増大させることができ、より缶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に適切な電池を実現することができる。

【0122】

6) 負極端子

負極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が0.4V以上3V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料が好ましい。

【0123】

7) 正極端子

正極端子は、リチウムイオン金属に対する電位が3V以上5V以下の範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

【0124】

第一の実施の形態に係る非水電解質電池の一例について、図1、図2を参照し、正極と負極を含む電極群が捲回電極の場合について説明したが、優れた大電流性能と充電高温貯蔵特性に加えて、高い安全性・信頼性を兼ね備えるためには、電極群の構造を積層構造とすることが好ましい。この一例を図3及び図4に示す。

【0125】

図3に示すように、ラミネートフィルム製の外装部材8内には、積層型電極群9が収納されている。ラミネートフィルムは、例えば図4に示すように、樹脂層10と、熱可塑性樹脂層11と、樹脂層10及び熱可塑性樹脂層11の間に配置された金属層12とを具備する。外装部材8の内面に熱可塑性樹脂層11が位置する。ラミネートフィルム製外装部材8の一方の長辺と両方の短辺に、熱可塑性樹脂層11の熱融着によってヒートシール部8a、8b、8cが形成されている。このヒートシール部8a、8b、8cにより外装部材8が封止されている。

【0126】

積層型電極群9は、複数の正極3、複数の負極4、各正極3と各負極4の間に配置されるセパレータ5を有する。積層型電極群9は、図4に示すように、正極3と負極4とをその間にセパレータ5を介在させながら交互に積層した構造を有する。各正極3は、正極集

10

20

30

40

50

電体 3 a と、正極集電体 3 a の両面に担持された正極活物質含有層 3 b とを備える。各負極 4 は、負極集電体 4 a と、負極集電体 4 a の両面に担持された負極活物質含有層 4 b とを備える。負極 4 の負極集電体 4 a は、それぞれ、一方の短辺が正極 3 から突出している。正極 3 から突出した負極集電体 4 a は、帯状の負極端子 2 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 2 の先端は、外装部材 8 のヒートシール部 8 c を通して外部に引き出されている。負極端子 2 は、両面が、ヒートシール部 8 c を構成する熱可塑性樹脂層 1 1 と対向している。ヒートシール部 8 c と負極端子 2 との接合強度を向上させるため、負極端子 2 のそれぞれの面と熱可塑性樹脂層 1 1 との間には、絶縁フィルム 1 3 が介在されている。絶縁フィルム 1 3 としては、例えば、ポリプロピレン及びポリエチレンのうち少なくとも一方を含有するポリオレフィンに酸無水物を添加した材料から形成されたフィルムを挙げることができる。

【0127】

ここでは図示しないが、正極 3 の正極集電体 3 a は、それぞれ、一方の短辺が負極 4 から突出している。正極集電体 3 a の突出している方向は、負極集電体 4 a が突出している方向と反対向きである。負極 4 から突出した正極集電体 3 a は、帯状の正極端子 1 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 1 の先端は、外装部材 8 のヒートシール部 8 b を通して外部に引き出されている。ヒートシール部 8 b と正極端子 1 との接合強度を向上させるため、正極端子 1 と熱可塑性樹脂層 1 1 との間に絶縁フィルム 1 3 が介在されている。正極端子 1 が外装部材 8 から引き出されている方向は、負極端子 2 が外装部材 8 から引き出されている方向と反対向きとなる。

【0128】

長期間使用した際にも高い大電流性能を実現させるためには、正極と負極を含む電極群が積層構造であって、図 5 に示されるようにセパレータを九十九に折って使用することが好ましい。帯状のセパレータ 5 は、九十九に折り重ねられている。セパレータ 5 同士が重なった部分に上から順番に短冊状の正極 3₁、短冊状の負極 4₁、短冊状の正極 3₂、短冊状の負極 4₂ が挿入されている。短冊状の正極 3₁、3₂ それぞれの短辺から正極端子 1 4 が引き出されている。このように九十九に折り重なったセパレータ 5 の間に正極 3 と負極 4 を交互に配置することによって、積層構造の電極群を得る。

【0129】

セパレータが九十九に折られていると、正極および負極それぞれの 3 辺がセパレータを介さず直接非水電解質と触れるため、電極への非水電解質の移動がスムーズに行われる。よって長期間使用して電極表面で非水電解質が消費されても、非水電解質がスムーズに供給され、長期間に亘って優れた大電流性能（出力性能）を実現することが可能となる。

【0130】

（第二の実施の形態）

第二の実施の形態に係る電池パックは、第一の実施の形態に係る非水電解質電池を単電池として複数有する。各々の単電池は電氣的に直列もしくは並列に配置され、組電池を為している。

【0131】

第一の実施の形態に係る単電池は組電池化に適しており、第二の実施の形態に係る電池パックは、サイクル性能に優れる。このことについて、説明する。

【0132】

非水電解質の含浸性が向上すると、負極活物質表面全体を非水電解質と接触させることが可能となり、負極活物質内のリチウムイオン濃度が均等化し易くなる。その結果、過電圧がかかり難くなる、すなわち、局所的な過充電・過放電が起こり難くなるため、負極活物質の利用度を均等にすることができる。このことによって、電池の容量個体差やインピーダンスの個体差を極めて小さくすることが可能となる。その結果、例えば、直列接続の組電池において、電池容量の個体差にともなう満充電時の電池電圧ばらつきを減少できる。このため、第二の実施の形態に係る電池パックは、組電池の制御性に優れ、サイクル性能を向上できる。

【 0 1 3 3 】

単電池には、図 1 または図 3 に示す扁平型非水電解質電池を使用することができる。

【 0 1 3 4 】

図 6 の電池パックにおける単電池 2 1 は、図 1 に示す扁平型非水電解質電池から構成されている。複数の単電池 2 1 は、電池厚さ方向に積層されており、また、正極端子 1 と負極端子 2 が突出している側面がプリント配線基板 2 4 とそれぞれ対向している。図 7 に示すように、単電池 2 1 は、直列に接続されて組電池 2 2 をなしている。組電池 2 2 は、図 6 に示すように、粘着テープ 2 3 によって一体化されている。

【 0 1 3 5 】

正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面に対しては、プリント配線基板 2 4 が配置されている。プリント配線基板 2 4 には、図 7 に示すように、サーミスタ 2 5、保護回路 2 6 および外部機器への通電用の端子 2 7 が搭載されている。

10

【 0 1 3 6 】

図 6 及び図 7 に示すように、組電池 2 2 の正極側配線 2 8 は、プリント配線基板 2 4 の保護回路 2 6 の正極側コネクタ 2 9 に電氣的に接続されている。組電池 2 2 の負極側配線 3 0 は、プリント配線基板 2 4 の保護回路 2 6 の負極側コネクタ 3 1 に電氣的に接続されている。

【 0 1 3 7 】

サーミスタ 2 5 は、単電池 2 1 の温度を検知するためのもので、検知信号は保護回路 2 6 に送信される。保護回路 2 6 は、所定の条件で保護回路と外部機器への通電用端子との間のプラス側配線 3 1 a 及びマイナス側配線 3 1 b を遮断できる。所定の条件とは、例えば、サーミスタの検出温度が所定温度以上になったとき、単電池 2 1 の過充電、過放電、過電流等を検知したとき等である。この検知方法は、個々の単電池 2 1 もしくは単電池 2 1 全体について行われる。個々の単電池 2 1 を検知する場合、電池電圧を検知してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検知してもよい。後者の場合、個々の単電池 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 7 の場合、単電池 2 1 それぞれに電圧検知のための配線 3 2 を接続し、これら配線 3 2 を通して検知信号が保護回路 2 6 に送信される。

20

【 0 1 3 8 】

組電池 2 2 について、正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面以外の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 3 3 が配置される。正極端子 1 および負極端子 2 が突出する側面とプリント配線基板 2 4 との間には、ゴムもしくは樹脂からなるブロック状の保護ブロック 3 4 が配置される。

30

【 0 1 3 9 】

この組電池 2 2 は、各保護シート 3 3、保護ブロック 3 4 およびプリント配線基板 2 4 と共に収納容器 3 5 に収納される。すなわち、収納容器 3 5 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 3 3 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 2 4 が配置される。組電池 2 2 は、保護シート 3 3 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。収納容器 3 5 の上面には、蓋 3 6 が取り付けられる。

【 0 1 4 0 】

なお、組電池 2 2 の固定には、粘着テープ 2 3 に代えて、熱収縮テープを用いても良い。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、該熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

40

【 0 1 4 1 】

なお、図 6、7 に示した単電池 2 1 は直列に接続されているが、電池容量を増大させるためには並列に接続しても良い。無論、組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

【 0 1 4 2 】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。

【 0 1 4 3 】

50

第二の実施の形態の電池パックの用途としては、大電流でのサイクル性能が望まれるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、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、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特に、車載用が好適である。

【0144】

なお、非水電解質としてプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）およびγ-ブチロラクトン（GBL）からなる群のうち、少なくとも2種以上を混合した混合溶媒、あるいはγ-ブチロラクトン（GBL）を含んだ場合、高温性能が望まれる用途が好ましい。具体的には、上述の車載用が挙げられる。

【0145】

10

（第三の実施形態）

第三の実施形態に係る自動車は、第二の実施形態に係る電池パックを備える。ここでいう自動車としては、二輪～四輪のハイブリッド電気自動車、二輪～四輪の電気自動車、アシスト自転車などが挙げられる。

【0146】

図8～10は、内燃機関と電池駆動の電動機とを組み合わせる走行動力源としたハイブリッドタイプの自動車を示している。自動車の駆動力には、その走行条件に応じ、広範囲な回転数及びトルクの動力源が必要となる。一般的に内燃機関は理想的なエネルギー効率を示すトルク・回転数が限られているため、それ以外の運転条件ではエネルギー効率が低下する。ハイブリッドタイプの自動車は、内燃機関を最適条件で稼働させて発電すると共に、車輪を高効率な電動機にて駆動することによって、あるいは内燃機関と電動機の動力を合わせて駆動したりすることによって、自動車全体のエネルギー効率を向上できるという特徴を有する。また、減速時に車両のもつ運動エネルギーを電力として回生することによって、通常の内燃機関単独走行の自動車に比較して、単位燃料当りの走行距離を飛躍的に増大させることができる。

20

【0147】

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

【0148】

図8には、一般にシリーズハイブリッド自動車と呼ばれるハイブリッド自動車50が示されている。内燃機関51の動力を一旦すべて発電機52で電力に変換し、この電力をインバータ53を通じて電池パック54に蓄える。電池パック54には本発明の第2の実施形態に係る電池パックが使用される。電池パック54の電力はインバータ53を通じて電動機55に供給され、電動機55により車輪56が駆動する。電気自動車に発電機が複合されたようなシステムである。内燃機関は高効率な条件で運転でき、電力回生も可能である。その反面、車輪の駆動は電動機のみによって行われるため、高出力な電動機が必要となる。また、電池パックも比較的大容量のものが必要となる。電池パックの定格容量は、5～50Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は10～20Ahである。ここで、定格容量とは、0.2Cレートで放電した時の容量を意味する。

30

【0149】

40

図9には、パラレルハイブリッド自動車と呼ばれるハイブリッド自動車57が示されている。付番58は、発電機を兼ねた電動機を示す。内燃機関51は主に車輪56を駆動し、場合によりその動力の一部を発電機58で電力に変換し、その電力で電池パック54が充電される。負荷が重くなる発進や加速時には電動機58により駆動力を補助する。通常の自動車がベースになっており、内燃機関51の負荷変動を少なくして高効率化を図り、電力回生なども合わせて行うシステムである。車輪56の駆動は主に内燃機関51によって行うため、電動機58の出力は必要な補助の割合によって任意に決定することができる。比較的小さな電動機58及び電池パック54を用いてもシステムを構成することができる。電池パックの定格容量は、1～20Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は3～10Ahである。

50

【 0 1 5 0 】

図 1 0 には、シリーズ・パラレルハイブリッド車と呼ばれるハイブリッド自動車 5 9 が示されている。シリーズとパラレルの両方を組み合わせた方式である。動力分割機構 6 0 は、内燃機関 5 1 の出力を、発電用と車輪駆動用とに分割する。パラレル方式よりもきめ細かくエンジンの負荷制御を行い、エネルギー効率を高めることができる。

【 0 1 5 1 】

電池パックの定格容量は、1 ~ 2 0 A h の範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は 3 ~ 1 0 A h である。

【 0 1 5 2 】

上述した図 8 ~ 図 1 0 に示すようなハイブリッド自動車に搭載される電池パックの公称電圧は、2 0 0 ~ 6 0 0 V の範囲にすることが望ましい。

10

【 0 1 5 3 】

電池パック 5 4 は、一般に外気温度変化の影響を受けにくく、衝突時などに衝撃を受けにくい場所に配置されるのが好ましい。例えば図 1 1 に示すようなセダントタイプの自動車では、後部座席 6 1 後方のトランクルーム 6 2 内などに配置することができる。また、座席 6 1 の下や後ろに配置することができる。電池重量が大きい場合には、車両全体を低重心化するため、座席の下や床下などに配置するのが好ましい。

【 0 1 5 4 】

電気自動車 (EV) は、自動車外部から電力を供給して充電された電池パックに蓄えられたエネルギーで走行する。よって、電気自動車は、他の発電設備などを用いて高効率に発電された電気エネルギーを利用することが可能である。また、減速時には自動車の運動エネルギーを電力として回生できるため、走行時のエネルギー効率を高くすることができる。電気自動車は二酸化炭素その他の排気ガスを全く排出しないため、クリーンな自動車である。その反面、走行時の動力はすべて電動機であるため、高出力の電動機が必要である。一般には一回の走行に必要なすべてのエネルギーを一度の充電で電池パックに蓄えて走行する必要があるため、非常に大きな容量の電池が必要である。電池パックの定格容量は、1 0 0 ~ 5 0 0 A h の範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は 2 0 0 ~ 4 0 0 A h である。

20

【 0 1 5 5 】

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

30

【 0 1 5 6 】

図 1 2 には、ハイブリッドバイク 6 3 の一例を示す。二輪車の場合においても、ハイブリッド自動車と同様に、内燃機関 6 4 、電動機 6 5 、電池パック 5 4 を備えたエネルギー効率の高いハイブリッドバイクを構成することができる。内燃機関 6 4 は主に車輪 6 6 を駆動し、場合によりその動力の一部で電池パック 5 4 が充電される。負荷が重くなる発進や加速時には電動機 6 5 により駆動力を補助する。車輪 6 6 の駆動は主に内燃機関 6 4 によって行うため、電動機 6 5 の出力は必要な補助の割合によって任意に決定することができる。比較的小さな電動機 6 5 及び電池パック 5 4 を用いてもシステムを構成することができる。電池パックの定格容量は、1 ~ 2 0 A h の範囲にすることができる。より好ましい範囲は 3 ~ 1 0 A h である。

40

【 0 1 5 7 】

図 1 3 には、電動バイク 6 7 の一例を示す。電動バイク 6 7 は、外部から電力を供給して充電された電池パック 5 4 に蓄えられたエネルギーで走行する。走行時の動力はすべて電動機 6 5 であるため、高出力の電動機 6 5 が必要である。一般には一回の走行に必要なすべてのエネルギーを一度の充電で電池パックに蓄えて走行する必要があるため、比較的

50

大きな容量の電池が必要である。電池パックの定格容量は、10～50Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は15～30Ahである。

【0158】

(第4の実施形態)

図14及び図15には、第4の実施形態に係る充電式掃除機の一例を示す。充電式掃除機は、運転モードを選ぶ操作部75、集塵するための吸引力を生み出すファンモータ等で構成された電動送風装置74および制御回路73を備える。これらを駆動する電源として第2の実施形態に係る電池パック72が掃除機の筐体70内に収容されている。このような可搬式装置に電池パックを収容する場合、振動による影響を避けるため緩衝材を介して電池パックを固定することが望ましい。また、電池パックを適正な温度に維持するために、周知の技術を適用することができる。置き台兼用の充電器71は、充電器機能の一部または全部が筐体70内に収容されていても構わない。

10

【0159】

充電式掃除機の消費電力は大きい、持ち運び容易性と運転時間を考慮すると、電池パックの定格容量は2～10Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は2～4Ahである。また、電池パックの公称電圧は、40～80Vの範囲にすることが望ましい。

【0160】

[実施例]

以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものでない。

20

【0161】

(実施例1)

<正極の作製>

まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)粉末90重量%、導電助剤としてアセチレンブラック3重量%及びグラファイト3重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)4重量%とをN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとした。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム箔(純度99.3%、平均結晶粒径10 μm)からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が3.3g/cm³の正極を作製した。

30

【0162】

<負極の作製>

平均粒子径が0.82 μm 、BET比表面積が10.4m²/g、リチウム吸蔵・放出電位が1.55V(vs. Li/Li^+)であるスピネル型チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)粉末を負極活物質として用意した。このスピネル型チタン酸リチウムのX線回折パターンを図16に示す。

【0163】

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

40

【0164】

また、リチウム吸蔵・放出電位は以下に説明する方法で測定した。

【0165】

負極を2cm×2cmの大きさに切り出し、作用極とした。作用極と2.2cm×2.2cmのリチウム金属箔からなる対極とをガラスフィルター(セパレータ)を介して対向させ、作用極と対極とに触れぬようにリチウム金属を参照極として挿入した。これら電極を3極式ガラスセルに入れ、作用極、対極、参照極の夫々をガラスセルの端子に接続し、電解液(電解液の組成エチレンカーボネートと γ -ブチロラク톤を1:2の体積比で混合した溶媒に1.5M/Lの四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4))を溶解させた電解液

50

）を25 mL 注ぎ、セパレータと電極に十分に電解液が含浸された状態にし、ガラス容器を密閉した。作製したガラスセルを25 の恒温槽内に配置し、0.1 mA / cm²の電流密度で充電した際の作用極のリチウムイオン吸蔵・放出電位を測定した。

【0166】

負極活物質を90重量%と、導電助剤（炭素質物）として1300 で焼成したコークス（ d_{002} が0.3465 nm、平均粒径が8.2 μm、BET比表面積が11.2 m²/g）を5重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を5重量%とに、N-メチルピロリドン（NMP）を固形分比率が62%になるように添加した。これをブラネタリーミキサーで混練し、NMPを加えながら固形比率を徐々に低下させ、粘度が10.2 cP（B型粘度計、50 rpmでの値）のスラリーを調製した。このスラリーを更に、直径が1 mmのジルコニア製ボールをメディアとしてビーズミルで混合した。

10

【0167】

得られたスラリーを厚さ15 μmのアルミニウム箔（純度99.3%、平均結晶粒径10 μm）からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した後、100 に加温したロールでロールプレスすることにより電極密度が2.35 g / cm³で、気孔率が32.7%の負極を得た。得られた負極の水銀圧入法による直径分布（細孔径分布）を以下に説明する方法で測定した。

【0168】

負極の細孔径分布測定は、水銀圧入法によって行った。測定装置は、島津オートポア9520形を用いた。試料は、負極を約25×25mm²サイズに切断し、これを折りたたんで測定セルに採り、初期圧20kPa（約3psia、細孔直径約60 μm相当）の条件で測定した。データ整理に当り、細孔比表面積は、細孔の形状を円筒形として計算した。細孔径分布において最も高い頻度を与える細孔直径を負極のモード径とした。実施例1の場合、0.093 μmであった。細孔直径が0.01～0.2 μmの範囲内において最も高い頻度を与える細孔直径を第1のピークのモード径とした。実施例1の場合、0.093 μmであった。細孔直径が0.003～0.02 μmの範囲内において最も高い頻度を与える細孔直径を第2のピークのモード径とした。実施例1の場合、0.0098 μmであった。

20

【0169】

なお、水銀圧入法の解析原理はWashburnの式（2）に基づく。

【0170】

$$D = -4\gamma \cos \theta / P \quad (2) \text{式}$$

30

ここで、Pは加える圧力、Dは細孔直径、 γ は水銀の表面張力（480dyne・cm⁻¹）、 θ は水銀と細孔壁面の接触角で140°である。 γ 、 θ は定数であるからWashburnの式より、加えた圧力Pと細孔径Dの関係が求められ、そのときの水銀侵入容積を測定することにより、細孔径とその容積分布を導くことができる。測定法・原理等の詳細は、神保元二ら：「微粒子ハンドブック」朝倉書店、（1991）、早川宗八郎編：「粉体物性測定法」朝倉書店（1978）などを参照されたい。

【0171】

実施例1では、負極集電体重量を除いた負極重量1 g当たりの細孔体積が、細孔径分布の全範囲で0.2734 mL / g、0.01～0.2 μmの範囲で0.1412 mL / g、0.003～0.02 μmの範囲で0.0005 mL / gであった。負極集電体重量を除いた負極重量1 g当たりの負極の細孔表面積が、細孔径分布の全範囲で8.22 m²/g、0.01～0.2 μmの範囲で8.02 m²/g、0.003～0.02 μmの範囲で0.20 m²/gであった。

40

【0172】

< 電極群の作製 >

正極、厚さ25 μmのポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータ、負極、セパレータの順番に積層した後、渦巻き状に捲回した。これを80 で加熱プレスすることにより、幅が30mmで、厚さが1.6mmの偏平状電極群を作製した。得られた電極群を、ナイロン層 / アルミニウム層 / ポリエチレン層の3層構造の厚さが0.1mmのラミネートフィルムから

50

なるパックに収納し、80℃で24時間真空乾燥を施した。

【0173】

＜液状非水電解質の調製＞

エチレンカーボネート（EC）とγ-ブチロラクトン（GBL）が体積比率1：2で混合された混合溶媒に、電解質としての LiBF_4 を2.0mol/L溶解した。得られた溶液に0.001wt.%の1,3-プロペンスルトンを添加して非水電解質を調製した。上記非水電解質の20℃の粘度は7.1cP（B型粘度計にて測定）であった。

【0174】

電極群を収納したラミネートフィルムパック内に液状非水電解質を注入した後、パックをヒートシールにより完全密閉し、図1に示す構造を有し、幅が35mmで、厚さが2.0mm、かつ高さが65mmの非水電解質二次電池を作製した。

10

【0175】

（実施例2～11、比較例1）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンを表1に示す添加量で用いる以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0176】

（実施例12～22）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンの代わりに1,4-ブテンスルトンを下記表1に示す添加量で用いる以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

20

【0177】

（実施例23）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンと1,4-ブテンスルトンを下記表2に示す量で併用する以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0178】

（実施例24）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンと1,3-プロパンスルトンを下記表2に示す量で併用する以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0179】

（実施例25）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンと1,4-ブタンスルトンを下記表2に示す量で併用する以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

30

【0180】

（比較例2）

非水電解質の添加剤として、0.5wt.%の1,3-プロパンスルトンを用いる以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0181】

（実施例26）

非水電解質の非水溶媒を、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）が体積比率1：2で混合された混合溶媒に、電解質を1.5mol/Lの LiPF_6 に変更する以外は、実施例5と同様に非水電解質二次電池を作製した。

40

【0182】

（実施例27）

非水電解質の添加剤として、1,3-プロペンスルトンの代わりに1,4-ブテンスルトンを用いる以外は、実施例26と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0183】

（実施例28）

負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりに TiO_2 （リチウム吸蔵・放出電位が約1.8V（vs. Li/Li^+ ））を用いる以外は、実施例26と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0184】

50

(比較例 3)

非水電解質に 1 , 3 - プロペンスルトンを添加しない以外は、実施例 2 8 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 8 5 】

(実施例 2 9)

負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の代わりにFeS (リチウム吸蔵・放出電位が 1 . 8 V (vs. Li/Li^+)) を用いる以外は、実施例 2 6 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 8 6 】

(比較例 4)

非水電解質に 1 , 3 - プロペンスルトンを添加しない以外は、実施例 2 9 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 8 7 】

(比較例 5)

負極活物質に平均粒径 6 μm の黒鉛粒子 (リチウム吸蔵・放出電位が 0 . 1 5 V (vs. Li/Li^+)) を用いる以外は、実施例 5 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 8 8 】

(比較例 6)

非水電解質に 1 , 3 - プロペンスルトンを添加しない以外は、比較例 5 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 8 9 】

(実施例 3 0)

非水電解質の非水溶媒を、エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) が体積比率 1 : 1 で混合された混合溶媒に、電解質を 1 . 5 mol/L の LiBF_4 に変更する以外は、実施例 5 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【 0 1 9 0 】

得られた二次電池に対して、1Cの低率放電と10Cの高率放電を行い、1C容量に対する10C容量の比率を表3に纏めた。また、45 環境下で5C充電 / 5C放電の充放電を繰り返すサイクル試験を行い、初回5C放電容量に対して80 % 容量となったサイクル数をサイクル寿命として表3に併記した。さらに、試験終了時の電池厚さ変化 (初期電池厚さに対する増分を % で表記) を表3に併記した。

【 0 1 9 1 】

10

20

30

【表 1】

表 1

	負極活物質	溶媒	溶質	第一の添加剤	第一の添加剤の 添加量(重量%)	第二の添加剤	第二の添加剤の 添加量(重量%)
実施例 1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.001	—	—
実施例 2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.01	—	—
実施例 3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.1	—	—
実施例 4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.2	—	—
実施例 5	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.5	—	—
実施例 6	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	1	—	—
実施例 7	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	2	—	—
実施例 8	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	5	—	—
実施例 9	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	10	—	—
比較例 1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	—	—	—	—
実施例 10	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	0.0005	—	—
実施例 11	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロポペンスルトン	15	—	—
実施例 12	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.001	—	—
実施例 13	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.01	—	—
実施例 14	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.1	—	—
実施例 15	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.2	—	—
実施例 16	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.5	—	—
実施例 17	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	1	—	—
実施例 18	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	2	—	—
実施例 19	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	5	—	—
実施例 20	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	10	—	—
実施例 21	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	0.0005	—	—
実施例 22	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,4-ブテンスルトン	15	—	—

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	負極活物質	溶媒	溶質	第一の添加剤	第一の添加剤の 添加量(重量%)	第二の添加剤	第二の添加剤の 添加量(重量%)
実施例 23	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.25	1,4-ブテンススルトン	0.25
実施例 24	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.25	1,3-プロパンススルトン	0.25
実施例 25	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.25	1,4-ブタンススルトン	0.25
比較例 2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロパンススルトン	0.5		
実施例 26	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/DEC(1:2)	1.5M LiPF_6	1,3-プロペンススルトン	0.5	—	—
実施例 27	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/DEC(1:2)	1.5M LiPF_6	1,4-ブテンススルトン	0.5	—	—
実施例 28	TiO_2	EC/DEC(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.5	—	—
比較例 3	TiO_2	EC/DEC(1:2)	2.0M LiBF_4	—	—	—	—
実施例 29	FeS	EC/DEC(1:2)	1.5M LiPF_6	1,3-プロペンススルトン	0.5		
比較例 4	FeS	EC/DEC(1:2)	1.5M LiPF_6	—	—		
比較例 5	黒鉛	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.5	—	—
比較例 6	黒鉛	EC/GBL(1:2)	2.0M LiBF_4	—	—	—	—
実施例 30	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EC/PC(1:1)	1.5M LiBF_4	1,3-プロペンススルトン	0.5	—	—

【表 3】

表3

	10C 容量/ 1C 容量比(%)	サイクル寿命 (回)	電池膨れ (%)
実施例 1	87	3000	< 1
実施例 2	87	3300	< 1
実施例 3	87	3500	< 1
実施例 4	87	4000	< 1
実施例 5	87	4000	< 1
実施例 6	87	4000	< 1
実施例 7	85	3800	< 1
実施例 8	83	3000	< 1
実施例 9	80	3000	< 1
比較例 1	90	800	> 100
実施例 10	88	1800	5
実施例 11	70	2000	10
実施例 12	86	3000	< 1
実施例 13	86	3200	< 1
実施例 14	86	3400	< 1
実施例 15	86	3500	< 1
実施例 16	86	3400	< 1
実施例 17	86	3400	< 1
実施例 18	84	3100	< 1
実施例 19	82	3000	< 1
実施例 20	80	3000	< 1
実施例 21	88	1600	5
実施例 22	70	1800	15
実施例 23	87	3800	< 1
実施例 24	87	4200	< 1
実施例 25	87	5000	< 1
比較例 2	64	700	50
実施例 26	85	3600	< 1
実施例 27	85	3300	< 1
実施例 28	78	600	< 1
比較例 3	80	200	> 100
実施例 29	84	800	< 1
比較例 4	88	200	> 100
比較例 5	60	450	< 1
比較例 6	80	400	< 1
実施例 30	86	4000	< 1

【 0 1 9 4 】

実施例 1 ~ 30 の電池は、比較例 1 ~ 4 の電池に比べて、45 でのサイクル試験後のガス発生による電池膨れが少ない。また、実施例 1 ~ 29 の電池は、比較例 5 ~ 6 の電池に比べて45 でのサイクル寿命が長い。従って、非水電解質に不飽和炭化水素基を有するスルトン類を含む本実施の形態の非水電解質二次電池は、45 以上の高温環境下において長いサイクル寿命を期待できる。

10

20

30

40

50

【0195】

また、実施例24～25の電池は、比較例2の電池に比べて、10C高率放電での容量維持率が高く、サイクル寿命が長い。すなわち、飽和炭化水素基を有するスルトン類の単独で添加した比較例2の非水電解質二次電池は高抵抗、短寿命であるが、不飽和炭化水素基を有するスルトン類と飽和炭化水素基を有するスルトン類を混在させた実施例24, 25の非水電解質二次電池は大電流性能に優れ、長寿命であることが解る。これは、飽和炭化水素基を有するスルトン類に比べて還元され易い不飽和炭化水素基を有するスルトン類が初充電初期に良質な安定皮膜を形成し、その後の飽和炭化水素基を有するスルトン類の過剰な分解を抑制するためである。

【0196】

実施例26, 27, 30から、非水溶媒にジエチルカーボネートやプロピレンカーボネートを用いても機能することが解る。

【0197】

実施例28と比較例3の比較、並びに、実施例29と比較例4の比較から分かるように、負極活物質にTiO₂やFeSを用いても、サイクル性能の向上と電池膨れの抑制が達成される。

【0198】

実施例1～11の比較により、1, 3-プロペンスルトンの添加量が0.001重量%以上、10重量%以下の実施例1～9が、1, 3-プロペンスルトンの添加量がこの範囲を外れている実施例10, 11に比して、サイクル寿命と電池膨れの点で優れていることがわかる。また、1, 3-プロペンスルトンの添加量を0.01重量%以上、2重量%以下にすると、特に優れたサイクル寿命が得られた。1, 3-プロペンスルトンの代りに1, 4-ブテンスルトンを用いた実施例12～22においても同様な傾向が得られた。

【0199】

しかし、比較例5, 6に示されるように、負極活物質に黒鉛を用いた場合には、不飽和炭化水素基を有するスルトン類の添加によって、10C高率放電の値が極端に低くなってしまふ。これは、不飽和炭化水素基を有するスルトン類が炭素質物表面で過剰に反応するためである。したがって、炭素質物を負極活物質に用いる場合には有効に機能しないことが解る。

【0200】

試験後の実施例5の電池と比較例1及び比較例2の電池を解体し、負極表面のXPS分析を実施した結果を図17、18に示す。

【0201】

図17のC=Cのピークは負極導電助剤に利用した黒鉛粒子に帰属されるピークである。添加剤を添加しない比較例1や1, 3-プロパンスルトンを添加した比較例2に比べて、1, 3-プロペンスルトンを添加した実施例5において、このピークの強度は弱くなることが解る。これは、1, 3-プロペンスルトンを添加した場合に、黒鉛表面に皮膜が選択的に厚く形成されることによる。この結果、高温環境においてもガス発生することなく、良好なサイクル寿命が達成される。

【0202】

図18における金属酸化物(metal oxide)のピークは負極活物質であるチタン酸リチウムに帰属されるピークである。添加剤を添加しない比較例1や1, 3-プロパンスルトンを添加した比較例2に比べて、1, 3-プロペンスルトンを添加した実施例5において、このピークの強度が強くなることが解る。これは、1, 3-プロペンスルトンを添加した場合には、チタン酸リチウム表面での皮膜成長が起こり難いためである。この結果、大電流性能に優れた長寿命な電池となったと推察できる。

【0203】

図19及び図20に、実施例5の負極についての水銀圧入法による細孔径分布を示す。図19は、細孔径分布の全体像を示している。図19から、第1のピークのモード径が0.093 μmに存在することが理解できる。また、図20は、図19の細孔径分布のうち

10

20

30

40

50

0.01 μm 付近の分布を拡大したものである。図 20 から、第 2 のピークのモード径が 0.0098 μm に存在することがわかる。なお、図 19 及び図 20 のグラフの縦軸は、集電体を含めた負極重量 1 g 当たりの細孔体積 (mL) を示している。

【0204】

(比較例 7)

負極活物質として、平均粒子径が 5.84 μm 、BET 比表面積が $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0205】

(実施例 31)

負極活物質として、平均粒子径が 0.98 μm 、BET 比表面積が $6.1\text{m}^2/\text{g}$ 、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0206】

(実施例 32)

負極活物質として、平均粒子径が 0.62 μm 、BET 比表面積が $21.6\text{m}^2/\text{g}$ 、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0207】

(実施例 33)

負極活物質として、平均粒子径が 0.41 μm 、BET 比表面積が $35.2\text{m}^2/\text{g}$ 、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0208】

(比較例 8)

負極活物質として、平均粒子径が 0.02 μm 、BET 比表面積が $70.4\text{m}^2/\text{g}$ 、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0209】

(実施例 34 ~ 37)

負極活物質として、平均粒子径及び BET 比表面積が下記表 4 に示す値で、リチウム吸蔵・放出電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粉末を用い、負極密度、負極気孔率、細孔体積、細孔表面積及びモード径を下記表 4 ~ 5 に示すように変更する以外、実施例 5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0210】

実施例 5、実施例 31 ~ 37、及び比較例 7, 8 の電池に対して、1C の低率放電と 20C の高率放電を行い、1C 容量に対する 20C 容量の比率を表 5 に纏めた。また、45 環境下で 10C 充電 / 10C 放電の充放電を繰り返すサイクル試験を行い、初回 10C 放電容量に対して 80% 容量となったサイクル数をサイクル寿命として表 5 に併記した。

【0211】

10

20

30

40

【表 4】

	負極活物質	負極活物質 平均粒子径 (μm)	負極活物質 比表面積 (m^2/g)	負極密度 (g/cm^3)	負極細孔体積 (mL/g)	負極細孔表面積 (m^2/g)	負極モット径 (μm)	負極気孔率 (%)	ピーク数
比較例7	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	5.84	2.1	2.2	0.0972	2.08	0.265	25.6	1
実施例31	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.98	6.1	2.4	0.1474	6.12	0.155	32.1	2
実施例5	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.82	10.4	2.35	0.2734	8.22	0.093	32.7	2
実施例32	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.62	21.6	2.3	0.3374	16.87	0.050	37.4	2
実施例33	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.41	35.2	2.2	0.3921	26.84	0.018	39.6	2
比較例8	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.02	70.4	1.6	1.2211	60.12	0.009	44.0	1
実施例34	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.98	6.1	2.5	0.1381	5.0	0.198	30.0	2
実施例35	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.33	49.8	2.0	0.8464	39.8	0.155	41.9	2
実施例36	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.98	6.1	2.45	0.1423	5.61	0.173	31.0	2
実施例37	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.41	40.8	2.1	0.4287	30.16	0.015	40.5	2

【 0 2 1 2 】

10

20

30

40

【表 5】

表5

	負極細孔体積 [0.01~0.2 μ m] (mL/g)	負極 細孔表面積 [0.01~0.2 μ m] (m ² /g)	負極ポア径 [0.01~0.2 μ m] (μ m)	負極細孔体積 [0.003~0.02 μ m] (mL/g)	負極 細孔表面積 [0.003~0.02 μ m] (m ² /g)	負極ポア径 [0.003~0.02 μ m] (μ m)	20C 容量/1C 容量比(%)	サイクル 寿命 (回)
比較例7	0.0803	2.01	0.265	-	-	-	25	3200
実施例31	0.1012	6.04	0.155	0.0001	0.10	0.0081	74	4000
実施例5	0.1412	8.02	0.093	0.0005	0.20	0.0098	77	>5000
実施例32	0.1650	15.93	0.051	0.0021	0.91	0.0100	80	>5000
実施例33	0.1803	25.46	0.020	0.0084	1.22	0.0100	84	>5000
比較例8	-	-	-	-	-	-	56	2000
実施例34	0.0510	5.08	0.198	0.0001	0.10	0.0050	72	4000
実施例35	0.5000	29.4	0.156	0.0200	10.0	0.0150	82	4500
実施例36	0.0984	5.84	0.132	0.0001	0.09	0.0050	72	4000
実施例37	0.1873	28.53	0.017	0.0100	2.00	0.0150	85	>5000

【0213】

実施例5及び実施例30～37の電池は、比較例7，8の電池に比べて、20C高率放電での維持率が高く、サイクル寿命が長い。実施例5，30～37の電池は、飽和炭化水素基を有するスルトン類の分解生成物（皮膜）が負極のマクロ孔に均一に生成し、負極抵抗

10

20

30

40

50

が小さくなったために良好な性能を示したと推察された。一方、比較例 7 の電池は、初期の負極抵抗が大きいことに加え、充放電サイクル中の負極抵抗増加が大きく、このことが高率放電維持率やサイクル寿命の低下に繋がったと推察された。比較例 8 の電池は、細孔径が小さ過ぎ、分解性成分（皮膜）が細孔内に完全に充填され、その結果、負極の抵抗上昇を招き、高率放電維持率が低下したと推察された。また、分解調査の結果、比較例 8 の電池は、正極側の電解液の枯渇を確認できた。正極表面積に比して、負極表面積が過剰に大きいことが正極側電解液の枯渇を招き、サイクル寿命を低下させたと考えられた。

【0214】

水銀圧入法による直径が $0.003\ \mu\text{m}$ 以上 $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の空隙体積については、 $0.0001\ \text{mL/g}$ の実施例 31, 34, 36 及び $0.02\ \text{mL/g}$ の実施例 35 よりも、 $0.0005\ \text{mL/g}$ 以上、 $0.01\ \text{mL/g}$ 以下の実施例 5, 32, 33, 37 の方が、サイクル性能が優れていた。

10

【0215】

水銀圧入法による直径が $0.003\ \mu\text{m}$ 以上 $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の空隙の表面積については、 $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満の実施例 31, 34, 36 及び $2\ \text{m}^2/\text{g}$ を超える実施例 35 よりも、 $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下の実施例 5, 32, 33, 37 の方が、サイクル性能が優れていた。

【0216】

（PRS の検出方法）

実施例 5 と同様に作製した二次電池について、5 時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、Ar 濃度が 99.9% 以上、かつ露点が -50 以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド（DMSO）- d_6 を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から非水電解質と前記 DMSO - d_6 の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を $5\ \text{mm}\phi$ の NMR 用試料管に $0.5\ \text{mL}$ 程度入れ、NMR 測定を行った。前記 NMR 測定に用いた装置は日本電子株式会社製 JNM-LA400WB であり、観測核は ^1H 、観測周波数は $400\ \text{MHz}$ 、ジメチルスルホキシド（DMSO）- d_6 中に僅かに含まれる残余プロトン信号を内部基準として利用した（ $2.5\ \text{ppm}$ ）。測定温度は 25 とした。 ^1H NMR スペクトルでは EC に対応するピークが $4.5\ \text{ppm}$ 付近、PRS に対応するピークが $5.1\ \text{ppm}$ 付近、 $7.05\ \text{ppm}$ 付近及び $7.2\ \text{ppm}$ 付近に観測された。これらの結果から、二次電池に存在する非水溶媒中に PRS が含まれていることを確認できた。

20

30

【0217】

また、観測周波数を $100\ \text{MHz}$ とし、ジメチルスルホキシド（DMSO）- d_6 （ $39.5\ \text{ppm}$ ）を内部基準物質として ^{13}C NMR 測定を行ったところ、EC に対応するピークが $66\ \text{ppm}$ 付近、PRS に対応するピークが $74\ \text{ppm}$ 付近と $124\ \text{ppm}$ 付近と $140\ \text{ppm}$ 付近に観測され、この結果からも、実施例 5 の二次電池に存在する非水溶媒中に PRS が含まれていることを確認できた。

【0218】

さらに、 ^1H NMR スペクトルにおいて、EC の NMR 積分強度に対する PRS の NMR 積分強度の比を求めたところ、PRS の割合がいずれも二次電池組立て前より減少していることを確認することができた。

40

【0219】

なお、非水電解質電池に組み込まれた負極について水銀圧入法による細孔分布を測定する場合には、非水電解質電池を解体して負極を取出し、メチルエチルカーボネートで洗浄することにより非水電解質成分を除去した後、付着したメチルエチルカーボネートを減圧環境下で揮発させる。このようにして得られた負極に対して、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして水銀圧入法による細孔分布測定を実施する。

【0220】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要

50

旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0221】

【図1】第一の実施の形態に係わる扁平型非水電解質二次電池の断面模式図。
 【図2】図1のAで示した円で囲われた部分を詳細に表す部分断面模式図。
 【図3】第一の実施形態に係わる別の非水電解質電池を示す部分切欠斜視図。
 【図4】図3のBで示した円で囲われた部分を詳細に表す部分断面模式図。
 【図5】第一の実施形態に係わる非水電解質電池で使用される積層構造の電極群を模式的に示す斜視図。

10

【図6】第二の実施形態に係る電池パックの分解斜視図。

【図7】図6の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図8】第三の実施形態に係るシリーズハイブリッド自動車を示す模式図。

【図9】第三の実施形態に係るパラレルハイブリッド自動車を示す模式図。

【図10】第三の実施形態に係るシリーズ・パラレルハイブリッド自動車を示す模式図。

【図11】第三の実施形態に係る自動車を示す模式図。

【図12】第三の実施形態に係るハイブリッドバイクを示す模式図。

【図13】第三の実施形態に係る電動バイクを示す模式図。

20

【図14】第四の実施形態に係る充電式掃除機を示す模式図。

【図15】図14の充電式掃除機の構成図。

【図16】実施例1の非水電解質電池で用いられるリチウムチタン酸化物のX線回折パターンを示す特性図。

【図17】実施例5、比較例1及び比較例2の負極表面のXPSプロファイル(C1s成分)を示す特性図。

【図18】実施例5、比較例1及び比較例2の負極表面のXPSプロファイル(metal成分)を示す特性図。

【図19】実施例5の負極についての水銀圧入法による細孔径分布を示す特性図。

【図20】図19の細孔径分布のうち0.01μm付近の分布を拡大した特性図。

30

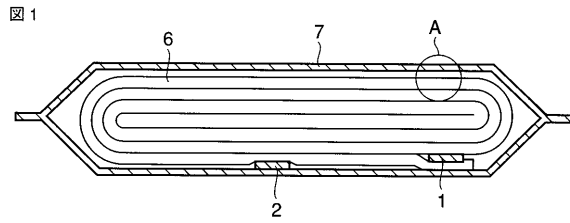
【符号の説明】

【0222】

1, 14...正極端子、2...負極端子、3...正極、3a...正極集電体、3b...正極活物質含有層、4...負極、4a...負極集電体、4b...負極活物質含有層、5...セパレータ、6, 9...電極群、7, 8...外装部材、8a~8c...ヒートシール部、10...樹脂層、11...熱可塑性樹脂層、12...金属層、13...絶縁フィルム、21...単電池、22...組電池、23...粘着テープ、24...プリント配線基板、25...サーミスタ、26...保護回路、27...通電用端子、28...正極側配線、29...正極側コネクタ、30...負極側配線、31...負極側コネクタ、31a, 31b, 32...配線、33...保護ブロック、35...収納容器、36...蓋、50, 57, 59...ハイブリッド自動車、51, 64...内燃機関、52...発電機、53...インバータ、54...電池パック、55, 65...電動機、56, 66...車輪、58...発電機を兼ねた電動機、60...動力分割機構、61...後部座席、62...トランクルーム、63...ハイブリッドバイク、67...電動バイク、70...筐体、71...置き台を兼ねた充電器、72...電池パック、73...制御回路、74...電動送風装置、75...操作部。

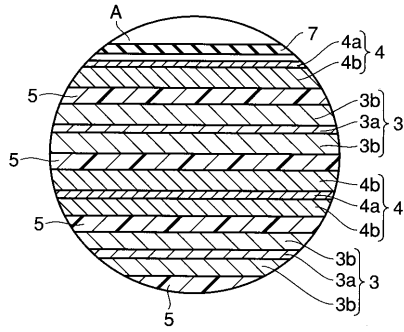
40

【図 1】



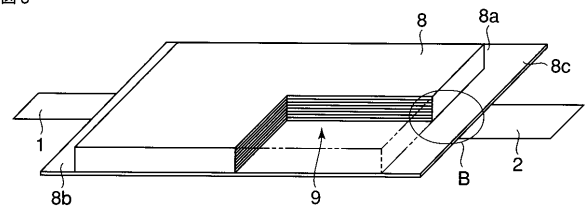
【図 2】

図 2



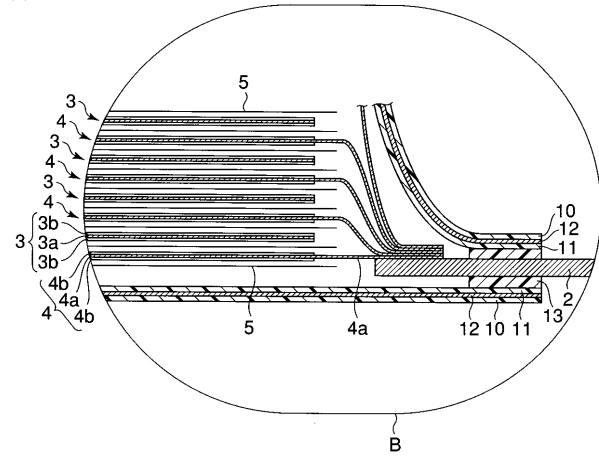
【図 3】

図 3



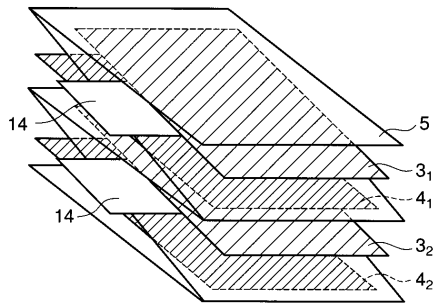
【図 4】

図 4



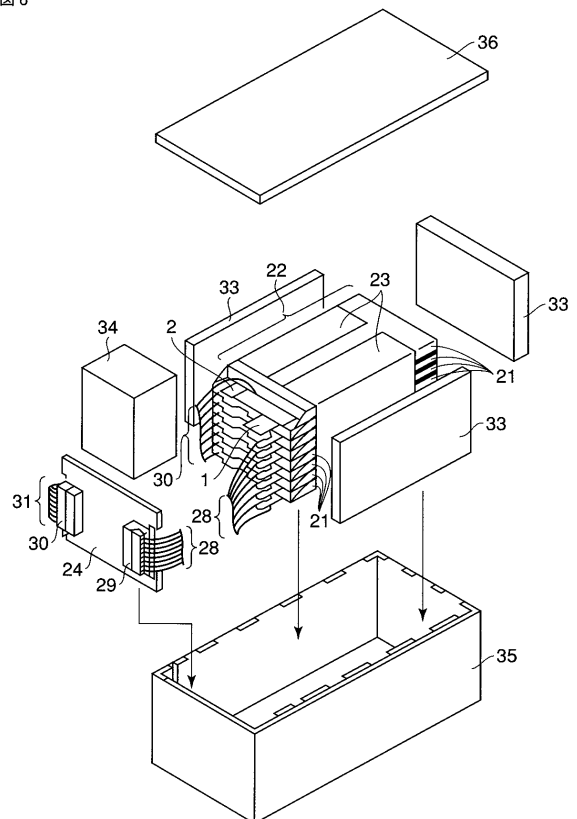
【図 5】

図 5



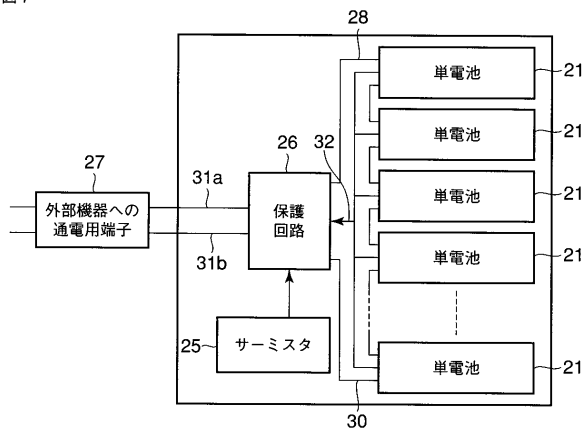
【図 6】

図 6



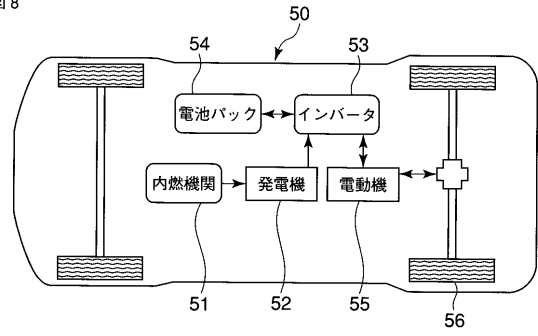
【図 7】

図 7



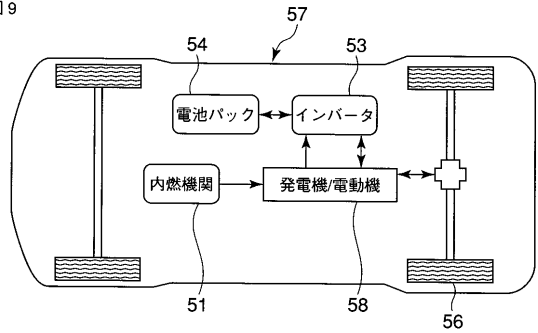
【図 8】

図 8



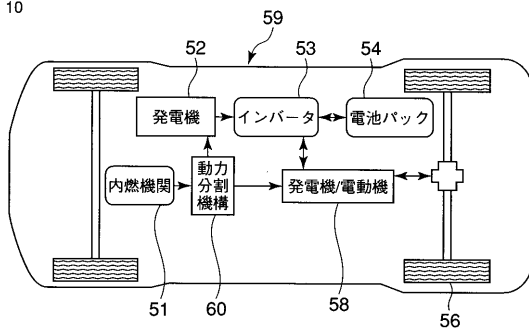
【図 9】

図 9



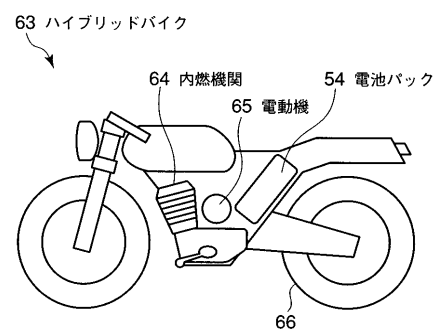
【図 10】

図 10



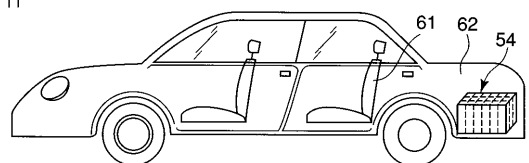
【図 12】

図 12



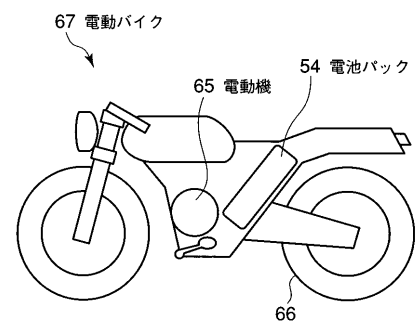
【図 11】

図 11



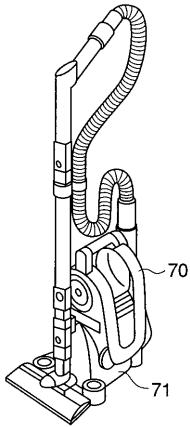
【図 13】

図 13



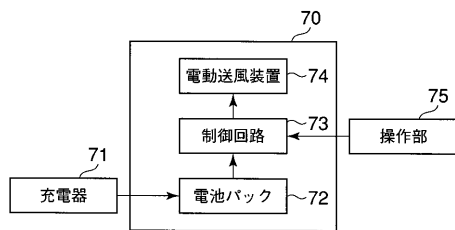
【図 14】

図 14



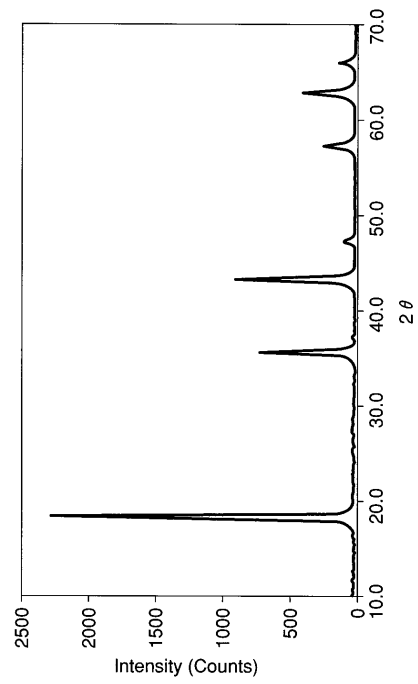
【図 15】

図 15



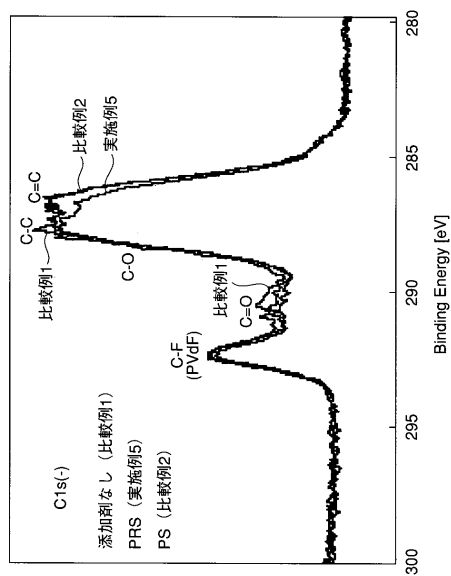
【図 16】

図 16



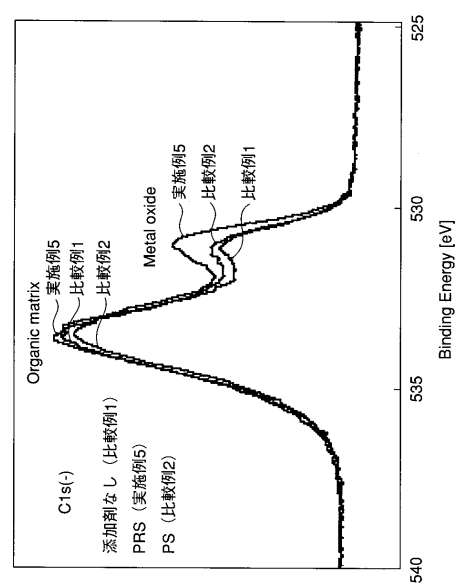
【図 17】

図 17



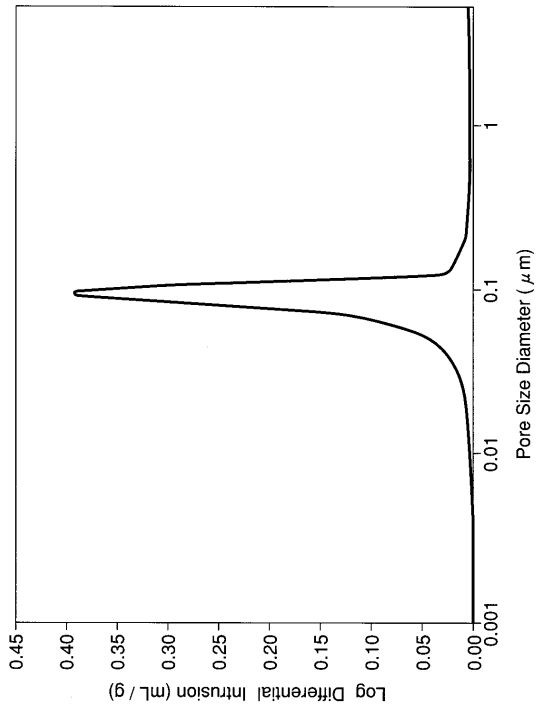
【図 18】

図 18



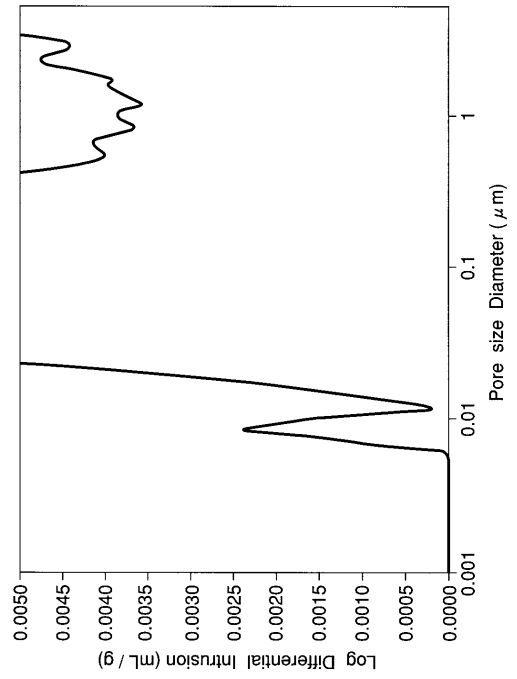
【図 19】

図 19



【図 20】

図 20



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 稲垣 浩貴

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 猿渡 秀郷

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 藤田 有美

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 高見 則雄

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) 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK16 AL02 AL03 AM03
AM04 AM05 AM07 AM16 HJ06 HJ07 HJ18
5H030 AA03 AA04 AS06 AS08 FF43 FF44
5H050 AA02 AA07 AA15 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA21
CA22 CB01 CB02 CB03 CB05 DA03 DA13 EA23 FA13 HA06
HA07 HA18