

(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2016-35902

(P2016-35902A)

(43) 公開日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 1 1
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/131	5 H O 2 9
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 4 0
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-43902 (P2015-43902)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成27年3月5日 (2015.3.5)		株式会社東芝
(31) 優先権主張番号	特願2014-156469 (P2014-156469)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(32) 優先日	平成26年7月31日 (2014.7.31)	(74) 代理人	100108855
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池及び電池パック

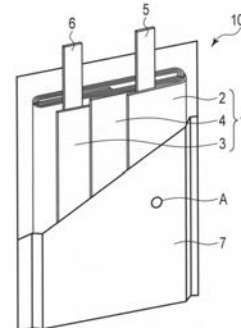
(57) 【要約】

【課題】優れた安全性を示すことができる非水電解質電池を提供すること。

【解決手段】1つの実施形態によると、非水電解質電池100が提供される。この非水電解質電池100は、負極2と、正極3と、非水電解質電池とを具備する。負極2は、チタン酸化物を含む。負極2表面に対する光電子分光測定によりLi原子存在比率 A_{Li} 、Ti原子存在比率 A_{Ti} 、及びC原子存在比率 A_C が、不等式 $2 \leq A_C/A_{Ti} \leq 10$ 、及び $1.0 \leq A_{Li}/A_C \leq 1.5$ を満たす。正極は、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む。ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ で表される。ここで、添字x、y及びzが不等式 $0.1 \leq x/(y+z) \leq 1.3$ を満たし、 $0 \leq a \leq 1$ である。正極3の容量pと負極2の容量nとの比 p/n が1.2以上2以下の範囲内にある。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン酸化物を含み、表面に対する光電子分光測定により得られる Li 原子存在比率 A_{Li} 、 Ti 原子存在比率 A_{Ti} 、及び C 原子存在比率 A_{C} が、不等式 $2 \leq A_{\text{C}} / A_{\text{Ti}} \leq 10$ 、及び $1.0 \leq A_{\text{Li}} / A_{\text{C}} \leq 1.5$ を満たす負極と、

組成式 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表され、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.1 \leq x / (y + z) \leq 1.3$ を満たし、 $0 \leq a \leq 1$ であるニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む正極と、

非水電解質と

を具備し、

前記正極の容量 p と前記負極の容量 n との比 p / n が 1.2 以上 2 以下の範囲内にある非水電解質電池。

【請求項 2】

前記ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.3 \leq x / (y + z) \leq 1.3$ 及び $y \geq z$ を満たす請求項 1 に記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.6 \leq x / (y + z) \leq 1$ 及び $y \geq z$ を満たす請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 4】

前記チタン酸化物は、スピネル型構造を有するリチウムチタン複合酸化物、ラムスデライト型構造を有するリチウムチタン複合酸化物、単斜晶型二酸化チタン及び単斜晶型ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記負極、前記正極及び前記非水電解質を収容した外装材を更に含み、

前記外装材は、 $0.2 \sim 5.0 \text{ mm}$ の範囲内にある厚さを有し、

前記外装材は、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Sn 及び Al からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む金属を含む金属缶である請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

前記負極、前記正極及び前記非水電解質を収容した外装材を更に含み、

前記外装材は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$ の範囲内にある厚さを有し、

前記外装材は、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Sn 及び Al からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む金属を含む金属層と、前記金属層を挟み込んだ樹脂層とを含むラミネートフィルムである請求項 2 に記載の非水電解質電池。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

【請求項 8】

6 個の前記非水電解質電池を含み、前記非水電解質電池が直列で接続されている請求項 7 に記載の電池パック。

【請求項 9】

前記 6 個の非水電解質電池を含む組電池を具備し、

前記組電池を複数具備し、

複数の前記組電池が、直列、並列、又は直列及び並列の組み合わせで接続されている請求項 8 に記載の電池パック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、非水電解質電池及び電池パックに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

過充電時における正極の電位を下げるために、これまで負極容量に対する正極容量を過剰とすることで対応してきた。これは、正極の容量を負極の容量よりも大きくすることで、過充電時に正極の電位が上がるのを抑制し急発熱を抑制することができることを利用するものである。

【0003】

正極容量と負極容量の比 p/n が 1 を大きく超えるようなセルにおいては、過充電時において、負極の電位低下が顕著であり、その結果、安全性が低下するという課題があった。その理由は、以下のとおりである。まず、負極の容量が正極に比べて相対的に少ない電池では、電池を満充電させたとき、負極は満充電状態となるが、正極はさらに充電が可能な状態である。このような満充電状態からさらに電池を充電し、過充電状態となると、負極の電位が急激に低下してしまう。負極の電位が著しく低下すると、負極表面と電解液との副反応が加速され、この副反応に伴って熱が生じ得る。この熱が、非水電解質電池の内部の温度を上昇させ、結果、非水電解質電池の安全性が低下し得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008-091327 号公報

【特許文献 2】特開 2013-541161 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

優れた安全性を示すことができる非水電解質電池、及びこの非水電解質電池を具備する電池パックを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

第 1 の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、負極と、正極と、非水電解質とを具備する。負極は、チタン酸化物を含む。負極表面に対する光電子分光測定により得られる Li 原子存在比率 A_{Li} 、 Ti 原子存在比率 A_{Ti} 、及び C 原子存在比率 A_C が、不等式 $2 \leq A_C / A_{Ti} \leq 10$ 、及び $1.0 \leq A_{Li} / A_C \leq 1.5$ を満たす。正極は、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む。ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ で表される。ここで、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.1 \leq x / (y + z) \leq 1.3$ を満たし、 $0 \leq a \leq 1$ である。正極の容量 p と負極の容量 n との比 p/n が 1.2 以上 2 以下の範囲内にある。

【0007】

第 2 の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池を含む。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】図 1 は、第 1 の実施形態に係る第 1 の例の非水電解質電池の一部切欠き斜視図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の A 部の拡大断面図である。

【図 3】図 3 は、第 1 の実施形態に係る第 2 の例の非水電解質電池の一部切欠き斜視図である。

【図 4】図 4 は、第 1 の実施形態に係る一例の非水電解質電池が含む負極の表面の光電子分光スペクトルの一部である。

【図 5】図 5 は、第 1 の実施形態に係る一例の非水電解質電池が含む負極の表面の光電子分光スペクトルの他の一部である。

【図 6】図 6 は、第 1 の実施形態に係る一例の非水電解質電池が含む負極の表面の光電子分光スペクトルの更に他の一部である。

【図 7】図 7 は、第 2 の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図である。

10

20

30

40

50

【図 8】図 8 は、図 7 に示す電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。

【0010】

(第 1 の実施形態)

第 1 の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、負極と、正極と、非水電解質とを具備する。負極は、チタン酸化物を含む。負極表面に対する光電子分光測定により得られる Li 原子存在比率 A_{Li} 、 Ti 原子存在比率 A_{Ti} 、及び C 原子存在比率 A_C が、不等式 $2 \leq A_C / A_{Ti} \leq 10$ 、及び $1.0 \leq A_{Li} / A_C \leq 1.5$ を満たす。正極は、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を含む。ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ で表される。ここで、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.1 \leq x / (y + z) \leq 1.3$ を満たし、 $0 \leq a \leq 1$ である。正極の容量 p と負極の容量 n との比 p / n が 1.2 以上 2 以下の範囲内にある。

【0011】

正極が含む組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ ($0.1 \leq x / (y + z) \leq 1.3$ 、 $0 \leq a \leq 1$) で表されるニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、 Ni の価数が増加するのを抑制し、過充電時の熱安定性を向上させることができる。

【0012】

組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合酸化物において $x / (y + z)$ が 0.1 よりも小さいと、充放電時に Co の価数が主に変化するため、正極電位が高くなる。正極電位が高くなると、過充電時において正極での電解液の酸化分解が促進され、発熱が起こる。このようにして生じた熱により、安全性が低下する。一方、組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合酸化物において $x / (y + z)$ が 1.3 よりも大きいと、 Ni の価数が高くなってしまうため、過充電時の熱安定性が低下してしまう。

【0013】

$x / (y + z)$ が 0.3 以上 1.3 以下であり、 $y \geq z$ であることが好ましい。 $x / (y + z)$ が 0.3 以上であれば正極電位をより低減することができ、過充電時における電解液の酸化分解を抑制できる。また $y \geq z$ のとき、より結晶構造を安定化させることができ過充電時の酸素放出を伴った発熱を抑制する効果が得られる。

【0014】

$x / (y + z)$ が 0.6 以上 1.0 以下であり、 $y \geq z$ であることが好ましい。 $x / (y + z)$ が 0.6 以上であれば、更に、正極電位上昇抑制による電解液酸化分解抑制効果が得られる。また $x / (y + z)$ が 1.0 以下においては、過充電時に Ni の価数が上昇するのを防ぐ効果がよりいっそう高まる。

【0015】

なお、正極が含むニッケルコバルトマンガン複合酸化物の組成式 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ における添字 a は、1 モルのニッケルコバルトマンガン複合酸化物あたりの Li の脱離量を示している。

【0016】

また、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池は、以下の理由により、負極表面と非水電解質との反応を防ぐことができ、その結果、発熱を防ぐことができる。

【0017】

光電子分光法によって得られる Li 原子存在比率 A_{Li} と Ti 原子存在比率 A_{Ti} と C 原子存在比率 A_C とが、不等式 $2 \leq A_C / A_{Ti} \leq 10$ 及び $1.0 \leq A_{Li} / A_C \leq 1.5$ を満たす

10

20

30

40

50

表面状態を有する負極は、チタン酸化物の表面に保護被膜が形成されている。このような保護被膜は、チタン酸化物粒子の表面での電解液との副反応を抑制することができる。また、このような表面状態を有する負極は、表面の高い Li 濃度のおかげで、過充電時におけるチタン酸化物内部への Li の過剰挿入を抑制することができる。そのおかげで、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池では、負極のチタン酸化物が過充電状態になることを防ぐことができ、負極電位の著しい低下を防ぐことができる。それにより、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池は、充電末期において、負極表面と非水電解質との反応を防ぐことができ、発熱を防ぐことができる。

【0018】

比 A_C/A_{Ti} が 2 より小さいと、負極の表面における電解液との副反応の活性点を十分に保護することが難しく、副反応抑制効果を十分に得ることができない。比 A_C/A_{Ti} が 10 より大きいと、負極に過度な絶縁性を付与してしまう。そうした場合において、過充電時に負極は過電圧によって電位が急激に低下してしまう。負極は、電位が急激に低下すると、非水電解質との副反応を起こし、電池の発熱を引き起こし得る。

【0019】

また、比 A_{Li}/A_C が 1.0 より小さいと、チタン酸化物に対する Li の過剰挿入を十分に防ぐことができず、電位の低下を引き起こしてしまう。 A_{Li}/A_C が 1.5 よりも大きいと、負極が過度に絶縁性となってしまふ。このような場合、過充電時に負極は過電圧によって電位が急激に低下してしまう。

【0020】

また、導電性の炭素保護層によってチタン酸化物の表面をコートしたとしても、負極表面の副反応を抑制する効果を得ることができない。これは、導電性の炭素保護層では負極活物質と電解液の界面における電子の授受が可能となるため、負極表面での副反応を抑制することが出来ない為である。

【0021】

負極の表面における比 A_C/A_{Ti} は、チタン酸化物粒子表面での炭素含有化合物の生成に依存し得る。このような C 含有化合物には、 $C-Li$ 結合、 $C-C$ 結合、 $C-H$ 結合、 CF_2-CH_2 結合、 $C-O$ 結合、 $C-N$ 結合、 $C=O$ 結合、 $O=C-O$ 結合の少なくとも一種類が含まれる。

【0022】

負極の表面における比 A_{Li}/A_C は、チタン酸化物粒子表面でのリチウム含有化合物の生成に依存し得る。このような Li 含有化合物は、例えば、チタン酸化物粒子の構成材料の組成、非水電解質の組成、非水電解質中に含まれる水分量などに依存して、1 種以上の化合物を含み得る。例えば、フッ化リチウム (LiF)、酸化リチウム (Li_2O)、水酸化リチウム ($LiOH$)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸水素リチウム ($LiHCO_3$)、又はリチウムアルキルカーボネート ($ROCOOLi$: R は炭化水素基) が含まれる。

【0023】

このような表面状態の負極を含む非水電解質電池は、材料の選択、製造条件、初充電及びエージングなどの条件を総合的に組み合わせることにより作製することができる。例えば、以下の各実施例で説明する手順により、実施形態に係る非水電解質電池を作製することができる。

【0024】

正極容量 p と負極容量 n との容量比 p/n を 1.2 以上 2 以下とすることで、正極の電位上昇を抑制し、正極からの発熱を抑制することができる。一方で、比 p/n が 1.2 より小さい場合、過充電時における正極電位の上昇を十分に抑制することができず、正極からの酸素放出に伴う急発熱や電解液の酸化分解反応が起こりやすくなってしまう。また、比 p/n が 2.0 以上の場合、正極活物質を集電箔上に過剰に担持するために、正極合材層の厚みが厚くなった分、正極の抵抗が増加してしまう。このため、抵抗によって正極の電位が上がりやすくなり電解液の酸化分解反応が生じやすく、発熱によって安全性の低下

10

20

30

40

50

を引き起こしてしまう。

【0025】

このように、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、過充電状態でも負極活物質表面での副反応起因による発熱の抑制と、正極の急発熱の抑制とを両立することができる。その結果、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、向上した安全性を示すことができる。

【0026】

次に、第1の実施形態に係る非水電解質電池をより詳細に説明する。

【0027】

第1の実施形態に係る非水電解質電池は、負極と、正極と、非水電解質とを具備する。

【0028】

負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極合材層とを含むことができる。

【0029】

負極集電体は、表面に負極合材層を担持していない部分を含むことができる。この部分は、負極タブとして働くことができる。或いは、負極は、負極集電体とは別体の負極タブを更に具備することもできる。

【0030】

チタン酸化物は、負極活物質として、負極合材層に含まれ得る。負極合材層は、必要に応じて、導電剤及びバインダを更に含むことができる。

【0031】

正極は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とを含むことができる。正極集電体は、表面に正極合材層を担持していない部分を含むことができる。この部分は、正極タブとして働くことができる。或いは、正極は、正極集電体とは別体の正極タブを更に具備することもできる。

【0032】

ニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、正極活物質として、正極合材層に含まれ得る。正極合材層は、必要に応じて、導電剤及びバインダを更に含むことができる。

【0033】

正極と負極とは、電極群を構成することができる。電極群においては、正極合材層と負極合材層とが、例えばセパレータを介して対向することができる。電極群は、様々な構造を有することができる。例えば、電極群は、スタック型の構造を有することができる。スタック型構造の電極群は、例えば、複数の正極及び負極を、正極合材層と負極合材層との間にセパレータを挟んで積層することによって得ることができる。或いは、電極群は、巻回型の構造を有することができる。巻回型の電極群は、例えば、一枚のセパレータと、一枚の正極と、もう一枚のセパレータと、一枚の負極とをこの順で積層させて積層体を作り、この積層体を負極が外側にくるように巻回することによって得ることができる。

【0034】

非水電解質電池は、負極端子及び正極端子を更に含むことができる。負極端子は、その一部が負極の一部に電氣的に接続されることによって、負極と外部端子との間で電子が移動するための導体として働くことができる。負極端子は、例えば、負極集電体、特に負極タブに接続することができる。同様に、正極端子は、その一部が正極の一部に電氣的に接続されることによって、正極と外部回路との間で電子が移動するための導体として働くことができる。正極端子は、例えば、正極集電体、特に正極タブに接続することができる。

【0035】

第1の実施形態に係る非水電解質電池は、外装材を更に具備することができる。外装材は、電極群及び非水電解質を収容することができる。非水電解質は、外装材内で、電極群に含浸され得る。正極端子及び負極端子のそれぞれの一部は、外装材から延出させることができる。

【0036】

以下、負極、正極、非水電解質、セパレータ、正極端子、負極端子及び外装材について、より詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0037】

(1) 負極

負極集電体としては、電気伝導性の高い材料を含むシートを使用することができる。例えば、負極集電体として、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用することができる。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用する場合、その厚さは、例えば20 μm 以下であり、好ましくは15 μm 以下である。アルミニウム合金箔には、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等を含めることができる。また、アルミニウム合金箔に含まれる、鉄、銅、ニッケル、クロムといった遷移金属の含有量は1%以下であることが好ましい。

【0038】

負極に含まれるチタン酸化物は、スピネル型構造を有するリチウムチタン複合酸化物 ($\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (添字 x は充放電状態により0~3の間で変化する)) 及びラムスデライト型構造を有するチタン酸リチウム ($\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (添字 x は充放電状態により0~2の間で変化する))、単斜晶型二酸化チタン (Li_xTiO_2 (B)) (添字 x は充放電状態により0~1の間で変化する))、及び単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 (例えば、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ (添字 x は充放電状態により0~4の間で変化する)) からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。より好ましくは、チタン酸化物は、スピネル型構造を有するリチウムチタン複合酸化物である。

【0039】

チタン酸化物は、チタン酸化物を含んだ負極活物質粒子として、負極合材層に含まれ得る。負極活物質粒子の平均一次粒子径は、5 μm 以下であることが好ましい。平均一次粒子径が5 μm 以下であると、電極反応に寄与する有効面積を十分に確保することができ、良好な大電流放電特性を得ることができる。

【0040】

負極活物質粒子は、その比表面積が1~10 m^2/g であることが好ましい。比表面積が1 m^2/g 以上であると、電極反応に寄与する有効面積が十分であり、良好な大電流放電特性を得ることができる。一方、比表面積が10 m^2/g 以下であると、非水電解質との反応が抑制され、充放電効率の低下や貯蔵時のガス発生を抑制することができる。

【0041】

負極導電剤は、集電性能を高めるために必要に応じて用いられる。負極導電剤の例は炭素材料である。炭素材料は、アルカリ金属の吸蔵性及び導電性が高いことが好ましい。炭素材料の例は、アセチレンブラックに代表されるカーボンブラック及び黒鉛 (グラファイト) である。カーボンブラックの粒子径は100 nm 以下、黒鉛の粒子径は30 μm 以下であることが好ましい。粒子径が小さいほうが効率よく導電性を付与することができる。カーボンブラックのより好ましい粒子径は50 nm 以下である。グラファイトのより好ましい粒子径は10 μm 以下である。

【0042】

負極結着剤 (バインダ) は、負極活物質粒子と負極集電体とを結合するために用いられる。負極結着剤の例は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) 及びカルボキシメチルセルロース (CMC) である。

【0043】

負極合材層に含まれる負極活物質、負極導電剤及び負極結着剤の割合は、それぞれ、70~95重量%、0~25重量%及び2~10重量%であることが好ましい。

【0044】

負極は、例えば、以下の手順で作製することができる。まず、負極活物質、導電剤及びバインダを、適切な溶媒、例えばN-メチル-2-ピロリドンに投入してスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体の表面に塗布し、塗膜を乾燥させる。乾燥させた塗膜をプレスして所望の密度を有する負極合材層とすることにより、負極が完成する。

【0045】

(2) 正極

10

20

30

40

50

正極集電体としては、電気伝導性の高い材料を含むシートを使用することができる。例えば、正極集電体としては、アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用することができる。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用する場合、その厚さは、例えば20 μm 以下であり、好ましくは15 μm 以下である。アルミニウム合金箔には、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等を含めることができる。また、アルミニウム合金箔に含まれる、鉄、銅、ニッケル、クロムといった遷移金属の含有量は1%以下であることが好ましい。

【0046】

正極活物質は、組成式 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン複合酸化物以外の活物質を含むこともできる。例えば、リチウムマンガン複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 又は LiMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $0 < x \leq 1$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $0 < x \leq 1$ ）、リチウムリン酸鉄（ LiFePO_4 ）、及びリチウム複合リン酸化合物（例えば $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 、 $0 < x \leq 1$ ）である。

【0047】

正極導電剤は、集電性能を高めるために必要に応じて用いられる。正極導電剤の例は、アセチレンブラックに代表されるカーボンブラック、及び黒鉛（グラファイト）である。

【0048】

正極結着剤（バインダ）は、正極活物質と正極集電体とを結合するために用いられる。正極結着剤の例は、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、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）及びカルボキシメチルセルロース（CMC）である。

【0049】

正極合材層に含まれる正極活物質、正極導電剤及び正極結着剤の割合は、それぞれ、80～95重量%、3～20重量%及び2～7重量%であることが好ましい。

【0050】

正極は、例えば、以下の手順で作製することができる。まず、正極活物質、導電剤及びバインダを、適当な溶媒、例えばN-メチル-2-ピロリドンに投入し、スラリーを調製する。このスラリーを正極集電体の表面に塗布し、塗膜を乾燥させる。乾燥させた塗膜をプレスして所望の密度を有する正極合材層とすることにより、正極が完成する。

【0051】

（3）セパレータ

セパレータは、絶縁性材料からなり、正極と負極との電氣的な接触を防止することができる。好ましくは、セパレータは、非水電解質が通過できる材料からなるか、又は非水電解質が通過できる形状を有する。セパレータの例は、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムおよびセルロース系のセパレータである。

【0052】

（4）非水電解質

非水電解質は、例えば、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質及び添加剤とを含むことができる。

【0053】

非水溶媒は、非水電解質電池に用いられる公知の非水溶媒であってよい。非水溶媒の第1例は、エチレンカーボネート（EC）及びプロピレンカーボネート（PC）といった環状カーボネートである。非水溶媒の第2例は、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートといった鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン；アセトニトリル；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル；テトラヒドロフラン及び2-メチルテトラヒドロフランといった環状エーテル；並びに、ジメトキシエタン及びジエトキシエタンといった鎖状エーテルである。第2例の溶媒は、第1例の溶媒と比較して一般に低粘度である。また、非水溶媒は、上記の第1例の溶媒と、第2例の溶媒とを混合した溶媒であってよい。

10

20

30

40

50

【0054】

電解質は、例えばアルカリ塩であり、好ましくはリチウム塩である。電解質は、アニオンのファンデルワールス半径が0.25nm以上0.4nm以下である少なくとも1種類のリチウム塩を含むことが好ましい。このようなリチウム塩の例は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、六フッ化ヒ素酸リチウム(LiAsF₆)、およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)である。好ましくは、電解質は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)である。非水電解質中の電解質の濃度は、好ましくは0.5~2モル/Lである。

【0055】

添加剤は、例えば、負極表面に炭素とリチウムとを先の原子存在比率で含有する被膜を形成することができる群より選択できる。炭素及びリチウムは、添加剤由来の成分であっても良いし、先に説明した非水電解質由来であっても良い。或いは、第1の実施形態に係る非水電解質電池の負極の表面状態は、非水電解質に添加剤を含ませ、以下の実施例に記載される電池製造工程を経ることによって達成することができる。このような添加剤の例としては、ビニレンカーボネート(VC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、リチウムビスオキサレートポレート(LiBOB)、リチウムテトラフルオロ(オキサレート)ホスフェート(LiFOP)、リチウムジフルオロ(オキサレート)ポレート(LiFOB)が挙げられる。添加剤の濃度は、好ましくは0.5重量%以上2.5重量%以下である。

【0056】

(5) 負極端子及び正極端子

負極端子及び正極端子は、電気伝導性の高い材料から形成されていることが好ましい。集電体に接続する場合、接触抵抗を低減させるために、これらの端子は、集電体と同様の材料からなるものであることが好ましい。

【0057】

(6) 外装材

外装材としては、例えば金属製容器又はラミネートフィルム製容器を用いることができるが、特に限定されない。

【0058】

外装材として金属製容器を用いることにより、耐衝撃性及び長期信頼性に優れた非水電解質電池を実現することができる。外装材としてラミネートフィルム製容器を用いることにより、耐腐食性に優れた非水電解質電池を実現できると共に、非水電解質電池の軽量化を図ることができる。

【0059】

金属製容器は、例えば、厚さが0.2~5mmの範囲内にあるものを用いることができる。金属製容器は、厚さが0.5mm以下であることがより好ましい。

【0060】

金属製容器は、Fe、Ni、Cu、Sn及びAlからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいることが好ましい。金属製容器は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金等から作ることができる。アルミニウム合金は、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。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は1重量%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及び耐衝撃性を飛躍的に向上させることができる。

【0061】

ラミネートフィルム製容器は、例えば、厚さが0.1~2mmの範囲内にあるものを用いることができる。ラミネートフィルムの厚さは0.2mm以下であることがより好ましい。

【0062】

ラミネートフィルムは、金属層と、この金属層を挟み込んだ樹脂層を含む多層フィルムが用いられる。金属層は、Fe、Ni、Cu、Sn及びAlからなる群より選択される少

10

20

30

40

50

なくとも１種を含む金属を含むことが好ましい。金属層は、軽量化のために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、例えばポリプロピレン（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）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装材の形状に成形することができる。

【００６３】

外装材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。外装材は、用途に応じて様々な寸法を採ることができる。例えば、第１の実施形態に係る非水電解質電池が携帯用電子機器の用途に用いられる場合は、外装材は搭載する電子機器の大きさに合わせて小型のものにすることができる。或いは、二輪乃至四輪の自動車等に積載される非水電解質電池である場合、容器は大型電池用容器であり得る。

10

【００６４】

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

【００６５】

図１は、実施形態に係る第１の例の非水電解質電池の一部切欠斜視図である。図２は、図１に示す非水電解質電池のＡ部の拡大断面図である。

【００６６】

図１及び図２に示す非水電解質電池１００は、扁平型の電極群１を具備する。

【００６７】

20

扁平型の電極群１は、負極２と、正極３と、セパレータ４とを含む。

【００６８】

負極２は、図２に示すように、負極集電体２ａと、負極集電体２ａ上に担持された負極合材層２ｂとを具備する。正極３は、図２に示すように、正極集電体３ａと、正極集電体３ａ上に担持された正極合材層３ｂとを具備する。

【００６９】

電極群１では、図２に示すように、負極２と正極３とが、負極合材層２ｂと正極合材層３ｂとの間にセパレータ４が介在した状態で積層されている。このような電極群１は、以下の手順により得ることができる。まず、一枚の平板状の負極２と一枚の平板状の正極３とを間にセパレータ４を介在させて積層させる。次に、もう一枚のセパレータ４を負極２に対向していない方の正極合材層３ｂに積層させて、積層体を作る。この積層体を、負極２を外側にして巻回する。ついで、巻き芯を抜いたのち、積層体をプレスして、扁平形状にする。かくして、図１及び図２に示す電極群１を得ることができる。

30

【００７０】

負極２には帯状の負極端子５が電氣的に接続されている。正極３には帯状の正極端子６が電氣的に接続されている。

【００７１】

図１及び図２に示す非水電解質電池１００は、容器としてのラミネートフィルム製の外装袋７を更に具備している。

【００７２】

40

電極群１は、ラミネートフィルム製の外装袋７内に負極端子５及び正極端子６の端部を外装袋７から延出させた状態で収容されている。ラミネートフィルム製外装袋７内には、図示しない非水電解質が収容されている。非水電解質は、電極群１に含浸されている。外装袋７は、周縁部がヒートシールされており、それにより、電極群１及び非水電解質を封止している。

【００７３】

次に、第１の実施形態に係る非水電解質電池の第２の例を、図３を参照しながら詳細に説明する。

【００７４】

図３は、第１の実施形態に係る第２の例の非水電解質電池の一部切欠斜視図である。

50

【0075】

図3に示す非水電解質電池100は、外装材が金属製容器7a及び封口板7bから構成されている点で、第1の例の非水電解質電池100と大きく異なる。

【0076】

図3に示す非水電解質電池100は、第1の例の非水電解質電池100の電極群1と同様の電極群1を具備する。第1の例との相違点は、図3に示す第2の例では、第1の例で負極端子5として用いていた部材5aを負極タブとして用いている点と、第1の例で正極端子6として用いていた部材6aを正極タブとして用いている点とにある。

【0077】

図3に示す非水電解質電池100では、このような電極群1が、金属製容器7aの中に収容されている。金属製容器7aは、非水電解質を更に収納している。金属製容器7aは、金属製の封口板7bにより封止されている。

【0078】

封口板7bには、負極端子5及び正極端子6が備え付けられている。正極端子6と封口板7bとの間には、絶縁部材7cが配されている。それにより、正極端子6と封口板7bとが電氣的に絶縁されている。

【0079】

負極端子5は、図3に示すように、負極タブ5aに接続されている。同様に、正極端子6は、正極タブ6aに接続されている。

【0080】

(非水電解質電池が具備する負極の表面状態の光電子分光法による観察方法)

次に、非水電解質電池が具備する負極の表面状態の光電子分光法による観察方法について説明する。

【0081】

1. サンプリング

まず、測定対象たる非水電解質電池を用意する。用意した非水電解質電池を、負極の電位が1.6V (vs. Li/Li^+) 以上になるまで放電する。次いで、放電した非水電解質電池を、アルゴンなどの不活性雰囲気下において解体する。解体した非水電解質電池から、電極群を取り出す。この際、正極と負極とが電氣的に接触しないように注意する。また、電極群は、図2に示したような「正極—セパレーター—負極—セパレーター—正極—」の繰り返し構造が保持された状態で取り出す。取り出した電極群を、例えばピンセットを用いるなどして、セパレータと、正極と、負極とに分離する。かくして得られた負極を、エチルメチルカーボネートなどの有機溶剤に浸して、洗浄する。洗浄後、負極を乾燥させる。

【0082】

次に、乾燥させた負極から、5mm四方程度の大きさの電極片を、カッターを用いて切り取る。これをサンプルとする。

【0083】

2. 測定

サンプルとしての先に準備した電極片を、測定ステージに設置する。次いで、電極片を設置した測定ステージを、光電子分光測定装置(Thermo Fisher Scientific社製 VG Theta Probe)に導入し、装置内を真空にする。この装置において、励起X線としてAl K α 線を用い、X線スポット径を $800 \times 400 \mu m$ として、測定を実施する。この測定領域は、前述の負極活物質および導電剤の粒子径よりも十分広い領域である。また、照射する光電子が物質中を非弾性散乱することなく進行できる距離は数nmである。このことから、本手法における検出深さは数nmとなり、負極表面の極近傍を測定していると考えられる。以上のことから本手法では負極表面における数nmの深さ部分についての平均的な状態を測定していると考えられる。かくして、サンプルについての光電子分光スペクトルが得られる。

【0084】

3. 解析

得られた光電子分光スペクトルから、50 eV～60 eVの結合エネルギー領域に現れる、Liの1s軌道に帰属されるピーク面積から算出されるLi原子存在比率 A_{Li} と、280 eV～295 eVの結合エネルギー領域に現れる、Cの1s軌道に帰属されるピーク面積から算出される原子存在比率 A_C と、452 eV～462 eVの結合エネルギー領域に現れる、Tiの2p軌道に帰属されるピーク面積から算出される原子存在比率 A_{Ti} との間の比 A_C/A_{Ti} 及び比 A_{Li}/A_C を算出する。各原子存在比率は以下のとおりに算出する。まず、母数となる構成元素は、ホウ素(B)、炭素(C)、酸素(O)、リチウム(Li)、窒素(N)、フッ素(F)、リン(P)、硫黄(S)、チタン(Ti)、マンガ
 (Mn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、及びニオブ(Nb)とする。ついで、
 各元素の原子存在比率を、ISO18118に記載の平均マトリックス相対感度係数法を用いて算出する。算出に用いる各元素の内核スペクトルはそれぞれ以下のように定める。Bは185 eV～200 eVの結合エネルギー領域に出現するB1sピークとし、Cは280 eV～295 eVの結合エネルギー領域に出現するC1sピークとし、Oは520 eV～545 eVの結合エネルギー領域に出現するO1sピークとし、Liは50 eV～60 eVの結合エネルギー領域に出現するLi1sピークとし、Nは390 eV～410 eVの結合エネルギー領域に出現するN1sピークとし、Fは675 eV～695 eVの結合エネルギー領域に出現するF1sピークとし、Pは125 eV～145 eVの結合エネルギー領域に出現するP2pピークとし、Sは160 eV～180 eVの結合エネルギー領域に出現するS2pピークとし、Tiは452 eV～462 eVの結合エネルギー領域に出現するTi2pピークとし、Mnは630 eV～660 eVの結合エネルギー領域に出現するMn2pピークとし、Coは780 eV～810 eVの結合エネルギー領域に出現するCo2pピークとし、Niは64 eV～72 eVの結合エネルギー領域に出現するNi3pピークとし、Nbは355 eV～385 eVの結合エネルギー領域に出現するNb3pピークとする。

【0085】

例として、図4～図6に、実施形態に係る一例の非水電解質電池が含む負極の表面についての一例の光電子分光スペクトルを示す。図4に示す、この光電子分光スペクトルにおいて、52 eV～58 eVの結合エネルギー領域に出現しているピークが、Liの1s軌道に帰属されるピークである。また、図5に示す光電子分光スペクトルにおいて、280 eV～295 eVの結合エネルギー領域に出現している複数のピークが、異なる結合状態に起因するCの1s軌道に帰属されるピークである。また、図6に示す光電子分光スペクトルにおいて、452 eV～462 eVの結合エネルギー領域に出現しているピークが、Tiの2p軌道に帰属されるピークである。

【0086】

このようにして得られたLi原子存在比率 A_{Li} 、Ti原子存在比率 A_{Ti} 、及びC原子存在比率 A_C から、それぞれのサンプルについての比 A_C/A_{Ti} 及び比 A_{Li}/A_C を算出する。

【0087】

<比p/nの測定方法>

非水電解質電池の正極容量pと負極容量nとの容量比p/nは、各電極の片面に担持された合材層についての集電体の単位面積あたりの容量から算出することができる。

【0088】

1. サンプリング

まず、測定対象たる非水電解質電池を用意する。用意した非水電解質電池を、電池電圧が1.5 V (vs. Li/Li⁺) 以下になるまで放電する。次いで、放電した非水電解質電池を、アルゴンなどの不活性雰囲気下において解体する。解体した非水電解質電池から、電極群を取り出す。この際、正極と負極とが電氣的に接触しないように注意する。また、電極群は、図2に示したような一正極—セパレーター—負極—セパレーター—正極—の繰り返し構造が保持された状態で取り出す。取り出した電極群を、例えばセラミックス製の

絶縁性ピンセットを用いるなどして、セパレータと、正極と、負極とに分離する。かくして得られた正極と負極を、それぞれエチルメチルカーボネートなどの有機溶剤に浸して、洗浄する。洗浄後、正極と負極とを乾燥させる。

【0089】

次に、集電箔の両面に各電極合材層が担持されている場合には、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤を用いて合材層を溶解するなどして、片面の合材層を除去する。

【0090】

次に、正極及び負極から、それぞれ2cm四方の大きさの電極片を、カッターやはさみ、又は写真瞬裁器を用いて切り取る。これらを、正極サンプル及び負極サンプルとする。

【0091】

2. 充放電試験

次に、先のようにして作製した正極サンプルを作用極として用い、金属リチウムを対極及び参照極として用いて、三極式電池を作製する。同様に、先に作製した負極サンプルを作用極として用いて、もう1つの三極式電池を作製する。これらの三極式電池を、以下の手順で、充放電試験に供する。

【0092】

まず、三極式電池を充電する。充電条件は、電流密度を 0.3 mA/cm^2 とし、充電電圧を、正極の三極式電池については 4.2 V とし、負極の三極式電池については 1.3 V とする。この充電は、 25°C 環境下において10時間にわたって行う。

【0093】

充電後、10分間の休止をする。続いて、三極式電池を放電する。放電条件は、電流密度を 0.3 mA/cm^2 とし、放電終止電圧を、正極の三極式電池については 3.0 V とし、負極の三極式電池については 1.8 V とする。この放電は、 25°C 環境下において、電流一定条件で行う。この際の放電容量を測定し、得られた放電容量を、1時間で放電できる電流値、すなわち 1 C とする。

【0094】

次に、三極式電池を再度充電する。充電条件は、電流値を 0.2 C に設定し、充電電圧を正極の三極式電池については 4.2 V とし、負極の三極式電池については 1.3 V とする。この充電は、 25°C 環境下において、電流値が 0.05 C となるまで行う。

【0095】

充電後、10分間の休止をする。続いて、三極式電池を放電する。放電条件は、電流値を 0.2 C に設定し、放電終止電圧を、正極の三極式電池については 3.0 V とし、負極の三極式電池については 1.8 V とする。この放電は、 25°C 環境下において、電流一定条件で行う。この際の放電量を、 0.2 C での放電容量として測定する。

【0096】

得られた正極及び負極のそれぞれについての 0.2 C での放電容量を、それぞれ、 p 及び n と定義する。かくして得られた p 及び n を用いて容量比 p/n を算出することが出来る。

【0097】

第1の実施形態に係る非水電解質電池は、負極が、チタン酸化物を含み、比 A_C/A_{Ti} が2以上10以下であり、比 A_{Li}/A_C が 1.0 以上 1.5 以下である表面状態を有する。また、正極が含むニッケルコバルトマンガン複合酸化物 $Li_{1-a}Ni_xCo_yMn_zO_2$ において、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.1 \leq x(y+z) \leq 1.3$ を満たす。また、正極容量と負極容量との比 p/n が 1.2 以上 2.0 以下である。そのおかげで、この非水電解質電池は、過充電状態でも負極活物質表面での副反応起因による発熱の抑制と、正極の急発熱の抑制を両立することができる。その結果、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、向上した安全性を示すことができる。

【0098】

(第2の実施形態)

第2の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第1の実施形

10

20

30

40

50

態に係る非水電解質電池を含む。

【0099】

第2の実施形態に係る電池パックは、複数の非水電解質電池を備えることもできる。複数の非水電解質電池は、電氣的に直列に接続することもできるし、又は電氣的に並列に接続することもできる。或いは、複数の非水電解質電池を、直列及び並列の組み合わせで接続することもできる。

【0100】

例えば、第2の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る非水電解質電池を6個具備することもできる。これらの非水電解質電池は、直列に接続されることができる。また、直列に接続された非水電解質電池は、組電池を構成することができる。すなわち、第2の実施形態に係る電池パックは、組電池を具備することもできる。

10

【0101】

第2の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を具備することができる。複数の組電池は、直列、並列、又は直列及び並列の組み合わせで接続することができる。

【0102】

以下に、第2の実施形態に係る電池パックの一例を、図7及び図8を参照しながら説明する。

【0103】

図7は、第2の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図である。図8は、図7の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

20

【0104】

図7及び図8に示す電池パック20は、6個の単電池21を備える。単電池21は、図3を参照しながら説明した第1の実施形態に係る一例の扁平型非水電解質電池100である。

【0105】

複数の単電池21は、外部に延出した負極端子5及び正極端子6が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ22で締結することにより組電池23を構成している。これらの単電池21は、図8に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【0106】

プリント配線基板24は、単電池21の負極端子5及び正極端子6が延出する側面に対向して配置されている。プリント配線基板24には、図8に示すようにサーミスタ25、保護回路26及び外部機器への通電用端子27が搭載されている。なお、組電池23と対向するプリント配線基板24の面には組電池23の配線との不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

30

【0107】

正極側リード28は、組電池23の最下層に位置する正極端子6に接続され、その先端はプリント配線基板24の正極側コネクタ29に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード30は、組電池23の最上層に位置する負極端子5に接続され、その先端はプリント配線基板24の負極側コネクタ31に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ29及び31は、プリント配線基板24に形成された配線32及び33を通して保護回路26に接続されている。

40

【0108】

サーミスタ25は、単電池21の温度を検出し、その検出信号は保護回路26に送信される。保護回路26は、所定の条件で保護回路26と外部機器への通電用端子27との間のプラス側配線34a及びマイナス側配線34bを遮断できる。所定の条件の一例とは、例えば、サーミスタ25の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件の他の例とは、例えば、単電池21の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池21もしくは組電池23全体について行われる。個々の単電池21を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池21中に参照極として用いるリチウム

50

電極が挿入される。図 7 及び図 8 の電池パック 20 の場合、単電池 21 それぞれに電圧検出のための配線 35 が接続されている。これら配線 35 を通して検出信号が保護回路 26 に送信される。

【0109】

正極端子 6 及び負極端子 5 が突出する側面を除く組電池 23 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 36 がそれぞれ配置されている。

【0110】

組電池 23 は、各保護シート 36 及びプリント配線基板 24 と共に収納容器 37 内に収納される。すなわち、収納容器 37 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 36 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 24 が配置される。組電池 23 は、保護シート 36 及びプリント配線基板 24 で囲まれた空間内に位置する。蓋 38 は、収納容器 37 の上面に取り付けられている。

【0111】

なお、組電池 23 の固定には粘着テープ 22 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

【0112】

図 7 及び図 8 では単電池 21 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。組み上がった電池パックを直列及び／又は並列に接続することもできる。

【0113】

また、第 2 の実施形態に係る電池パックの態様は用途により適宜変更される。第 2 の実施形態に係る電池パックの用途としては、大電流特性でのサイクル特性が望まれるものが好ましい。具体的な用途としては、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。第 2 の実施形態に係る電池パックは、特に、車載用が好適である。

【0114】

第 2 の実施形態に係る電池パックは、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池を備えているので、優れた安全性を示すことができる。

【0115】

[実施例]

以下に例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、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。

【0116】

(実施例 1)

実施例 1 では、以下の手順により、実施例 1 の非水電解質電池を作製した。

【0117】

<正極の作製>

正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 粉末 91 重量%と、アセチレンブラック 2.5 重量%と、グラファイト 3 重量%と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3.5 重量%とを、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。この塗膜を乾燥させ、続いてプレスした。かくして、密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ の正極合材層を有する正極を作製した。

【0118】

<負極の作製>

負極活物質としてスピネル型チタン酸リチウム粉末を用い、グラファイトと、アセチレンブラックと、PVdFとを、NMPに加えて混合し、スラリーを調製した。この際、スピネル型チタン酸リチウム粉末：グラファイト：アセチレンブラック：PVdFの配合比を、85重量%：5重量%：3重量%：7重量%とした。

【0119】

続いて、このスラリーを厚さが $11\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した。この塗膜を乾燥させ、続いてプレスした。かくして、密度が $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ である負極合材層を有する負極を作製した。

【0120】

続いて、負極表面に二酸化炭素が吸着するように、露点 -15°C の環境下で二酸化炭素濃度が5%程度の炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガスを噴きかけた。このようにすることで、表面に Li_2CO_3 や LiHCO_3 といった Li 含有化合物層の生成を促すことができる。

【0121】

<電極群の作製>

上記のようにして作製した正極と、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータと、上記のようにして作製した負極と、もう一枚のセパレータとを、この順序で積層した後、負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。これを 90°C で加熱プレスすることにより、幅 58mm 、高さ 95mm 、厚さ 3.0mm の扁平状電極群を作製した。

【0122】

得られた電極群を、厚さが $40\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔とそのアルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とで構成された、厚さが 0.1mm であるラミネートフィルムからなる外装袋に収容し、外装袋の周縁部を、一部開口を残してヒートシールした。

次いで、外装袋内を 80°C で24時間真空乾燥した。

【0123】

<非水電解液の調製>

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比で1：2になるように混合して、混合溶媒を調製した。この混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1.0mol/L の濃度で溶解し、且つ添加剤 LiBOB を1.0重量%の濃度で溶解し非水電解液を調製した。

【0124】

<電池ユニットの作製>

先に電極群を収容した外装袋内に、先の開口を介して非水電解液を注入した。次いで、開口をヒートシールして外装袋を封止することにより、図1及び図2に示すような構造を有する電池ユニットを作製した。また、同様の製造条件で、2個の電池ユニットを作製した。

【0125】

<初期状態への調整>

次に、これらの電池ユニットを、初充電に供した。初充電は、 0°C 環境下において、 0.2C の電流レートでセル電圧が 3.0V となるまで行った。

【0126】

次に、電池ユニットを放電した。この放電は、 0.2C レート、 25°C 環境下にて、セル電圧 1.5V まで行った。続いて、電池ユニットを再充電した。この再充電は、 0.2C レート、 25°C 環境下にて、 2.8V まで行った。その後、これらの電池ユニットを、環境温度 60°C にて24時間保管することにより、電池ユニットのエージングを行った。その後、これらの電池ユニットの充電状態の調整を行った。ここでは、まず、電池ユニットを 25°C の環境温度において 1.5V に達するまで 0.2C レートで放電した後、充電率50%まで充電した。かくして、初期状態に調整された実施例1の非水電解質電池を得た。

【0127】

<正極容量pと負極容量nの容量比p/nの測定>

容量比 p/n を、先に説明した手順により測定を行った。実施例1の比 p/n は1.4であった。

10

20

30

40

50

【0128】

＜負極の表面のC、Li及びTiの原子存在比率の測定＞

負極の表面状態を、先に説明した手順により、光電子分光法によって観察した。

【0129】

図4～図6に、初期状態の非水電解質電池の負極の表面について得られた光電子分光スペクトルの一部をそれぞれ示す。図4に示す52 eV～58 eVの結合エネルギー領域に出現したピークは、Liの1s軌道に由来するピークである。図5に示す280 eV～295 eVの結合エネルギー領域に出現したピークは、Cの1s軌道に由来するピークである。一方、図6に示す452 eV～462 eVの結合エネルギー領域に出現したピークは、Tiの2p軌道に由来するピークである。

10

【0130】

光電子分光法によって得られた結果から、先に説明した手順により、比 A_C/A_{Ti} 、 A_{Li}/A_C を算出した。実施例1の A_C/A_{Ti} は2.72、 A_{Li}/A_C は1.45であった。

【0131】

この結果から、負極に含まれる負極活物質粒子の表面にC及びLiを含有する表面状態が形成されていることが分かった。

【0132】

以上説明したように、実施例1では、電解液添加剤を負極表面で還元分解し保護層の形成を実施した。室温よりも低い温度で保護層形成反応を進行させる事で、保護層の偏析や過度に厚い保護層の形成を防ぎ、均一な保護層を形成することができる。また、実施例1では、先に説明した低温初充電とエージングによって負極表面において添加剤の反応が促進され、CとLiとを含有する安定な表面状態が形成されたことが分かった。

20

【0133】

（比較例1）

比較例1では、非水電解質中に添加剤を含ませないこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の非水電解質電池を作製した。

【0134】

また、比較例1の非水電解質電池に対して、実施例1と同様に、初期状態への調整、正極及び負極の容量比（p/n）の測定、負極の表面のC、Li、及びTiの原子存在比率の測定を行った。その結果を、以下の表2に示す。

30

【0135】

＜過充電試験＞

実施例1の1つの非水電解質電池及び比較例1の1つの非水電解質電池のそれぞれを、25℃環境下1Cレートで充電率100%まで充電し、その後、1Cレートでの過充電試験に供した。比較例1において急発熱に至るSOCを基準（＝1）としたとき、実施例1で急発熱に至るSOCは1.12であった。

【0136】

（実施例2～4）

実施例2～4では、非水電解質中に含まれる添加剤（LiBOB）の重量分率を以下の表1に示すように1重量%以上2.5重量%以下の範囲で変えて非水電解液を調製したと以外は実施例1と同様にして、実施例2～4の非水電解質電池を作製した。

40

【0137】

（実施例5～8）

実施例5～8では、正極に含まれるニッケルコバルトマンガン複合酸化物の組成における $x/(y+z)$ を以下の表1に示すように0.1以上1.3以下の範囲で変えたこと、及び非水電解質中に含める添加剤を変えたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5～8の非水電解質電池をそれぞれ作製した。

【0138】

（実施例9～11）

実施例9～11では、負極活物質として、以下の表1に示すようにラムスデライド型チ

50

タン酸リチウム粉末 ($\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: LTO (R))、単斜晶型二酸化チタン (TiO_2 (B): TiO_2)、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 (NbTi_2O_7 : NTO) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 ~ 11 の非水電解質電池をそれぞれ作製した。

【0139】

(実施例 12)

実施例 12 では、電池ユニットの初回充電を、25℃環境下において、0.2C の電流レートでセル電圧が 3.0V となるまで行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 12 の非水電解質電池を作製した。

【0140】

(実施例 13)

実施例 13 では、非水電解液中に添加剤を含ませないこと、及び電池ユニットの初回充電を、-10℃環境下において、0.2C の電流レートでセル電圧が 3.5V となるまで行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 13 の非水電解質電池を作製した。

【0141】

(比較例 2)

比較例 2 では、正極に含まれるニッケルコバルトマンガン複合酸化物に $x/(y+z)$ を 2.0 となる酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を用いたこと、及び非水電解液中に添加剤を含ませないこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の非水電解質電池を作製した。

【0142】

(比較例 3)

比較例 3 では、正極に含まれるニッケルコバルトマンガン複合酸化物に $x/(y+z)$ を 0.05 となる酸化物 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ を用いたこと、及び非水電解液中に添加剤を含ませないこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の非水電解質電池を作製した。

【0143】

(比較例 4)

比較例 4 では、非水電解液中に含まれる添加剤 (LiBOB) の重量分率を 2.7 重量%としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の非水電解質電池を作製した。

【0144】

(比較例 5 ~ 6)

比較例 5 ~ 6 では、以下の表 3 に示す重量分立で添加剤 (LiBOB) を非水電解液に含ませたこと以外は、比較例 2 と同様にして、比較例 5 ~ 6 の非水電解質電池を作製した。

(比較例 7)

比較例 7 では、電池ユニットの初回充電を、45℃環境下において、0.2C の電流レートでセル電圧が 3.0V となるまで行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 7 の非水電解質電池を作製した。

【0145】

実施例 2 ~ 13 及び比較例 2 ~ 7 の非水電解質電池に対して、実施例 1 と同様に、正極容量と負極容量との比 p/n の測定、負極の表面の C、Li 及び Ti の原子存在比率の測定、及び過充電試験を行った。その結果を、以下の表 2 及び表 4 に示す。

【0146】

10

20

30

40

【表 1】

	正極活物質の組成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$					添加剤	添加剤濃度 (重量%)	負極活物質
	x	y	z	$x/(y+x)$	yとzとの関係 :y-z			
実施例 1	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.00	LTO(S)
実施例 2	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.30	LTO(S)
実施例 3	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.70	LTO(S)
実施例 4	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	2.30	LTO(S)
実施例 5	0.20	0.60	0.20	0.25	0.40	LiFOB	1.00	LTO(S)
実施例 6	0.55	0.25	0.20	1.22	0.05	LiFOP	1.00	LTO(S)
実施例 7	0.50	0.20	0.30	1.00	-0.10	VC	1.00	LTO(S)
実施例 8	0.45	0.30	0.25	0.82	0.05	FEC	1.00	LTO(S)
実施例 9	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.00	LTO(R)
実施例 10	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.00	TiO ₂
実施例 11	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	1.00	NTO
比較例 1	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	-	0.00	LTO(S)
比較例 2	0.80	0.20	0.20	2.00	0.00	-	0.00	LTO(S)
比較例 3	0.05	0.50	0.45	0.05	0.05	-	0.00	LTO(S)
比較例 4	0.50	0.30	0.20	1.00	0.10	LiBOB	2.70	LTO(S)

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

【表 2】

	AC/ATi	ALi/AC	p/n	急発熱に至る SOC の相対値	初充電の条件		エージングの条件		
					セル電圧 (V)	温度 (°C)	セル電圧 (V)	温度 (°C)	時間 (Hr)
実施例 1	2.72	1.45	1.40	1.12	3.0	0	2.8	60	24
実施例 2	3.67	1.30	1.40	1.16	3.0	0	2.8	60	24
実施例 3	5.47	1.10	1.40	1.19	3.0	0	2.8	60	24
実施例 4	9.97	1.01	1.40	1.12	3.0	0	2.8	60	24
実施例 5	2.23	1.55	1.20	1.10	3.0	0	2.8	60	24
実施例 6	2.66	1.46	1.80	1.11	3.0	0	2.8	60	24
実施例 7	2.69	1.46	1.40	1.10	3.0	0	2.8	60	24
実施例 8	2.72	1.45	1.40	1.12	3.0	0	2.8	60	24
実施例 9	2.45	1.45	1.40	1.11	3.0	0	2.8	60	24
実施例 10	2.31	1.45	1.40	1.11	3.0	0	2.8	60	24
実施例 11	2.17	1.45	1.40	1.11	3.0	0	2.8	60	24
比較例 1	1.00	1.95	1.40	1.00 (基準)	3.0	0	2.8	60	24
比較例 2	0.67	1.95	2.00	0.98	3.0	0	2.8	60	24
比較例 3	1.67	1.95	1.20	0.97	3.0	0	2.8	60	24
比較例 4	14.9	0.60	1.40	0.95	3.0	0	2.8	60	24

【表 3】

	正極活物質の組成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$					添加剤	添加剤濃度 (重量%)	負極活物質
	x	y	z	$x/(y+x)$	yとzとの関係 :y-z			
実施例 12	0.50	0.3	0.2	1.00	0.10	LiBOB	1.00	LTO(S)
実施例 13	0.50	0.3	0.2	1.00	0.10	-	0.00	LTO(S)
比較例 5	0.80	0.2	0.2	2.00	0.00	LiBOB	1.00	LTO(S)
比較例 6	0.80	0.2	0.2	2.00	0.00	LiBOB	1.30	LTO(S)
比較例 7	0.50	0.3	0.2	1.00	0.10	LiBOB	1.00	LTO(S)

【表 4】

	AC/ATi	ALi/AC	p/n	急発熱に至る SOC の相対値	初充電の条件			エージングの条件		
					セル電圧 (V)	温度 (°C)		セル電圧 (V)	温度 (°C)	時間 (Hr)
実施例 12	8.82	1.03	1.40	1.11	3.0	25		2.8	60	24
実施例 13	2.34	1.46	1.40	1.11	3.5	-10		2.8	60	24
比較例 5	2.13	1.48	2.00	1.01	3.0	0		2.8	60	24
比較例 6	2.56	1.44	2.00	1.03	3.0	0		2.8	60	24
比較例 7	12.1	0.80	1.40	0.96	3.0	45		2.8	60	24

【0150】

表 2 及び表 4 の結果から、 $x / (y + z)$ が 0.1 以上 1.3 以下であり、比 A_C / A_T が 2 以上 10 以下であり、比 A_{Li} / A_C が 1.0 以上 1.5 以下であり、比 p / n が 1.2 以上 2 以下である実施例 1～13 の非水電解質電池は、急発熱に至る SOC が比較例 1 の非水電解質電池に比べて高かったことが分かる。この結果から、実施例 1～13 の非水電解質電池は、負極表面での電解液の還元反応を抑制することで発熱を抑制し、また過充

電時の負極活物質粒子への Li の過剰挿入を防ぐことができるため安全性が向上していることが分かる。

【0151】

一方、比較例 1 の非水電解質電池は、急発熱に至る SOC が実施例 1 ～ 13 の非水電解質電池よりも低かった。これは、比較例 1 の非水電解質電池では、電解液添加剤を含んでおらず、 A_C/A_{Ti} が 1.0 と低いいため過充電時の負極上での電解液の還元反応を抑制できなかったためであると考えられる。

【0152】

比較例 2 及び 3 は、急発熱に至る SOC が比較例 1 よりも更に低かった。これは、以下の理由によると考えられる。まず、比較例 2 の非水電解質電池では、 $x/(y+z)$ が 1.3 より大きくて、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物中のニッケルの比率が高かったため、過充電時にニッケルの価数が上昇した。また、比較例 3 の非水電解質電池では、 $x/(y+x)$ が 0.3 より小さく、コバルトの比率が高かったため、正極電位が高くなった。そのせいで、比較例 2 及び 3 の非水電解質電池は、正極の熱安定性が低く、負極からの発熱の影響を受け、急発熱に至ったと推測される。

【0153】

比較例 4 は、急発熱に至る SOC が更に低かった。これは、比較例 4 では、添加剤の添加量が 2.7 重量% と高く、負極表面に絶縁性の C 含有保護層を過剰に形成してしまったため、負極が過充電時に過度に絶縁性を有してしまい、過電圧によって電位が急激に低下したことが原因であると考えられる。

【0154】

比較例 5 および 6 では、急発熱に至る SOC が比較例 2 の非水電解質電池に対しては高くなるが、実施例 1 ～ 13 の非水電解質電池よりも低かった。これは、以下の理由によると考えられる。まず、比較例 5、6 の非水電解質電池では、 $x/(y+z)$ が 1.3 より大きくて、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物中のニッケルの比率が高かったため、過充電時にニッケルの価数が上昇した。この影響が大きく、 A_C/A_{Ti} の値が 2 よりも大きくなったものの、負極からの発熱により正極でも発熱反応が生じて、急発熱に至ったと推測される。

【0155】

比較例 7 では、急発熱に至る SOC が実施例 1 ～ 13 の非水電解質電池よりも低かった。これは、電池ユニットの初回充電時の温度が 45℃ と高かったため、負極表面に絶縁性の C 含有保護層を過剰に形成されたか、或いは、保護層が偏析して形成されてしまったことによるものと考えられる。比較例 7 では、比較例 4 と同様に、過剰に形成された、或いは偏析して形成された C 含有保護層により、負極が過充電時に過度に絶縁性を有してしまい、過電圧によって電位が急激に低下したと考えられる。

【0156】

すなわち、表 2 及び表 4 の結果から、実施例 1 ～ 13 の非水電解質電池は、比較例 1 ～ 7 の非水電解質電池よりも過充電時の発熱を抑えることができるので、比較例 1 ～ 7 の非水電解質電池よりも向上した安定性を示すことができることが分かる。

【0157】

なお、実施例 1 ～ 12 においては主に電解液に添加した添加剤が初回充電時に負極上で還元分解することで保護膜が形成されたと考えられる。一方、実施例 13 では電解液自身が負極上で還元分解されることで保護膜が形成されたと考えられる。

【0158】

以上に説明した少なくとも一つの実施形態及び実施例に係る非水電解質電池は、負極が、チタン酸化物を含み、比 A_C/A_{Ti} が 2 以上 10 以下であり、比 A_{Li}/A_C が 1.0 以上 1.5 以下である表面状態を有する。また、正極が含むニッケルコバルトマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ において、添字 x 、 y 及び z が不等式 $0.1 \leq x/(y+z) \leq 1.3$ を満たす。また、正極容量と負極容量との比 p/n が 1.2 以上 2.0 以下である。そのおかげで、この非水電解質電池は、過充電状態でも負極活物質表面での副反

10

20

30

40

50

応起因による発熱の抑制と、正極の急発熱の抑制を両立することができる。その結果、実施形態に係る非水電解質電池は、向上した安全性を示すことができる。

【0159】

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

【符号の説明】

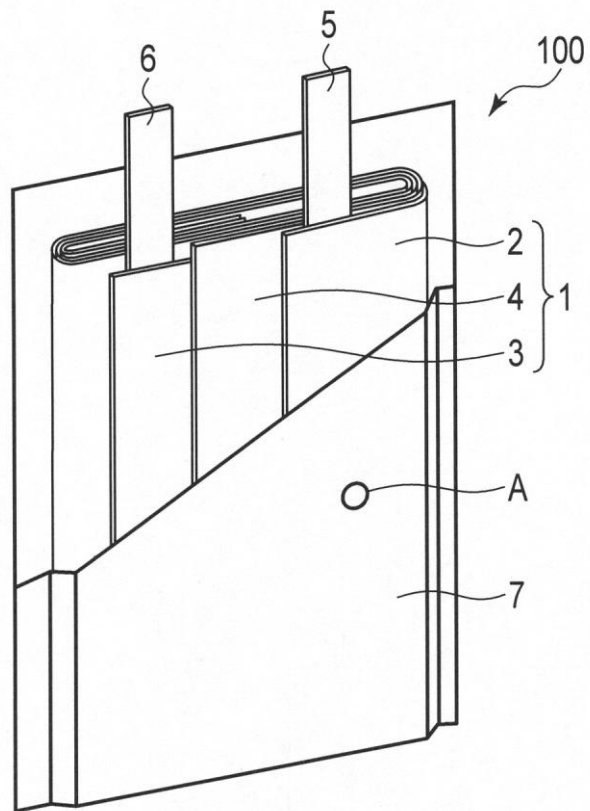
10

【0160】

1…電極群、2…負極、2a…負極集電体、2b…負極合材層、3…正極、3a…正極集電体、3b…正極合材層、4…セパレータ、5…負極端子、5a…負極タブ、6…正極端子、6a…正極タブ、7…外装材、7a…金属製容器、7b…封口板、7c…絶縁部材、20…電池パック、21…単電池、22…粘着テープ、23…組電池、24…プリント配線基板、25…サーミスタ、26…保護回路、27…外部端子への通電用端子、37…収納容器、100…非水電解質電池。

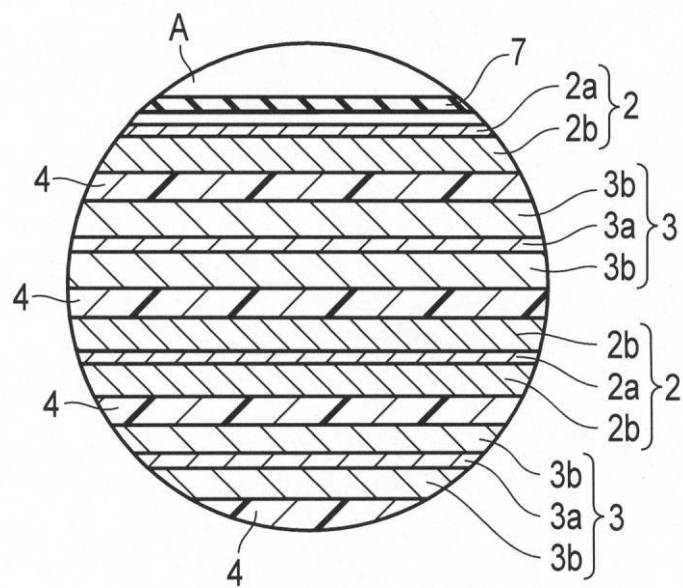
【図 1】

図 1



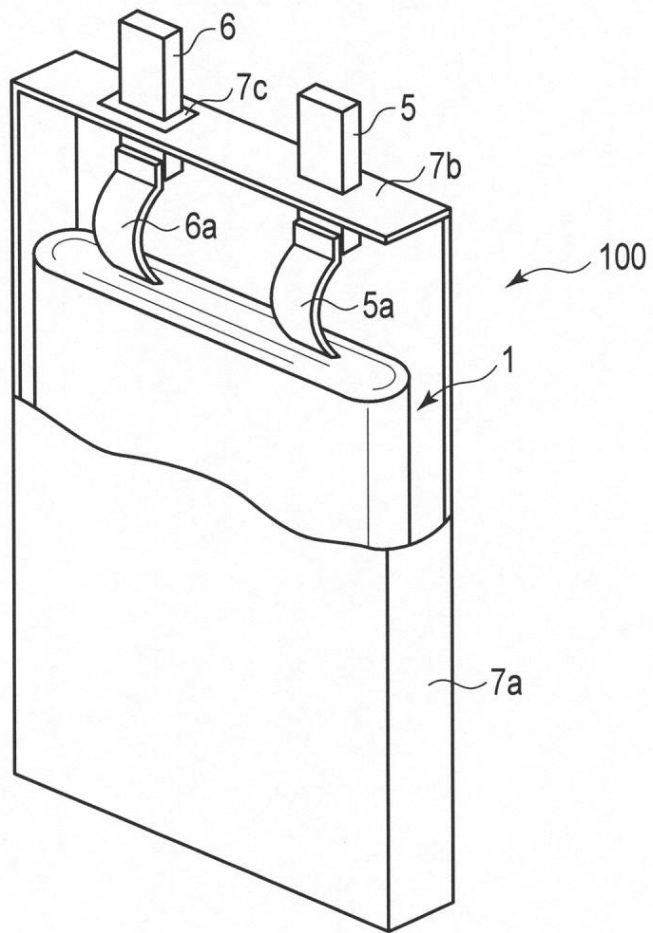
【図 2】

図 2



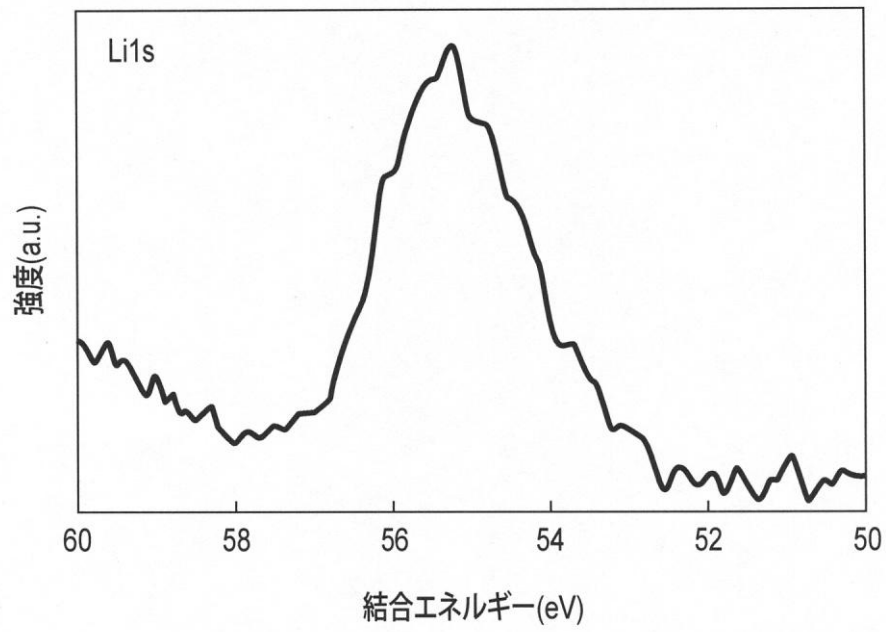
【図 3】

図 3



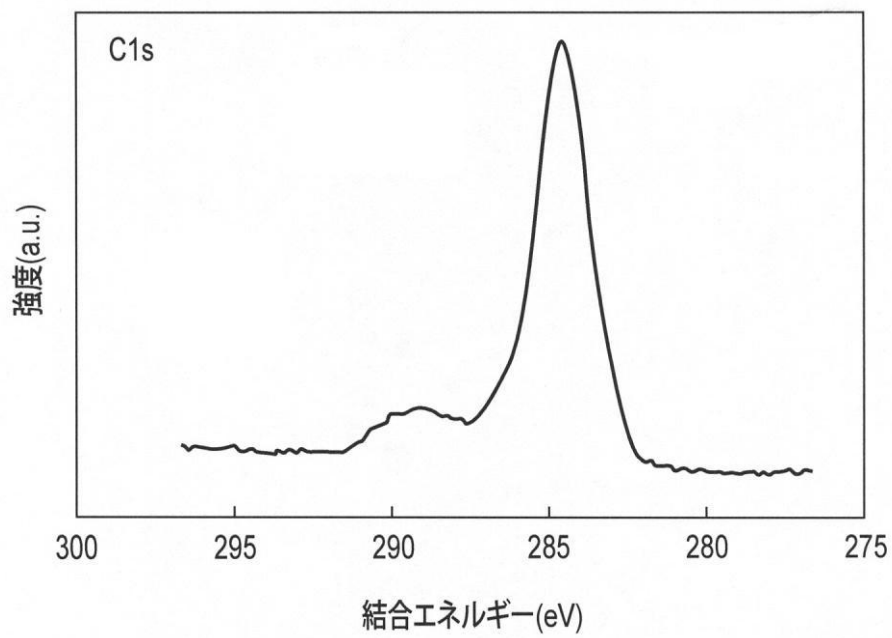
【図 4】

図 4



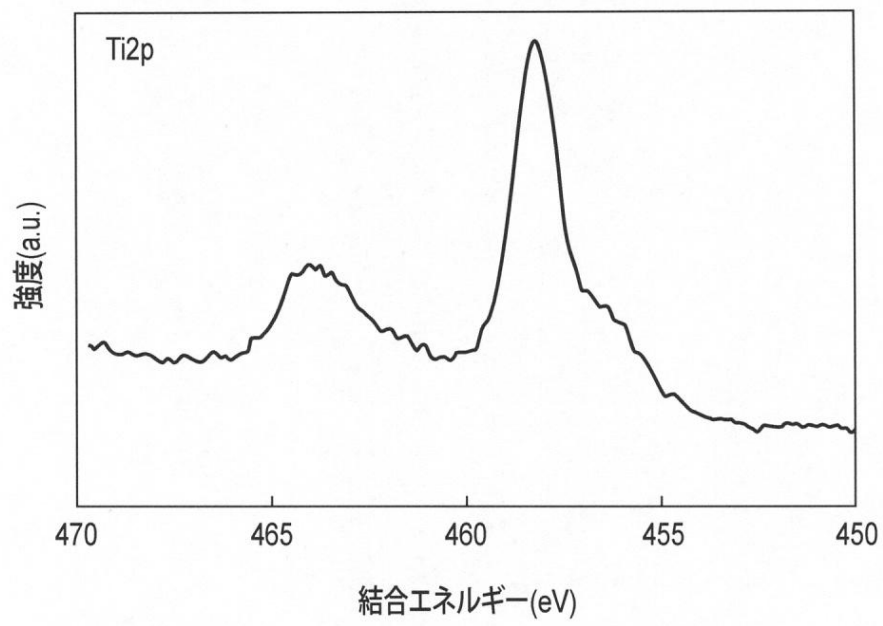
【図 5】

図 5



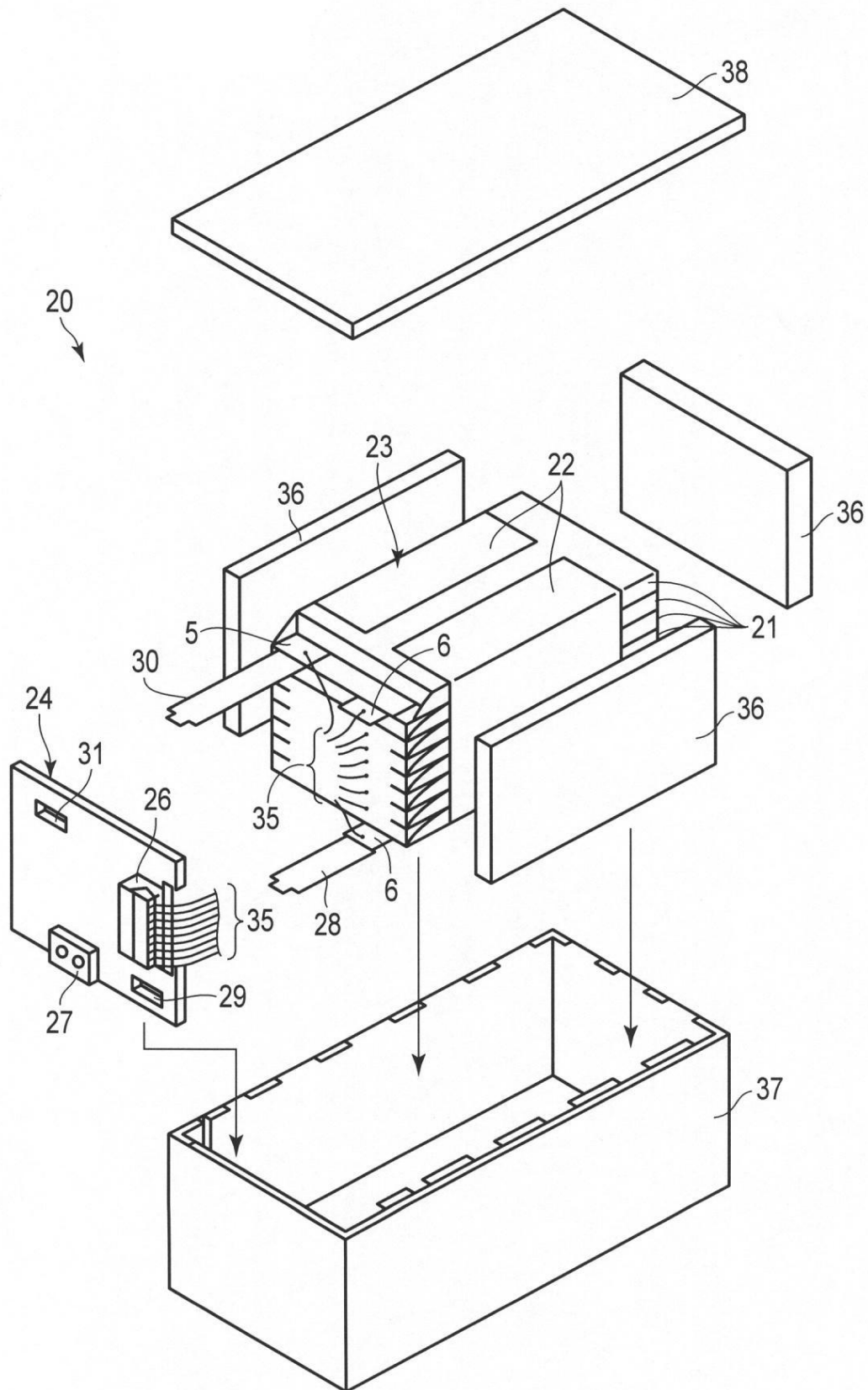
【図 6】

図 6



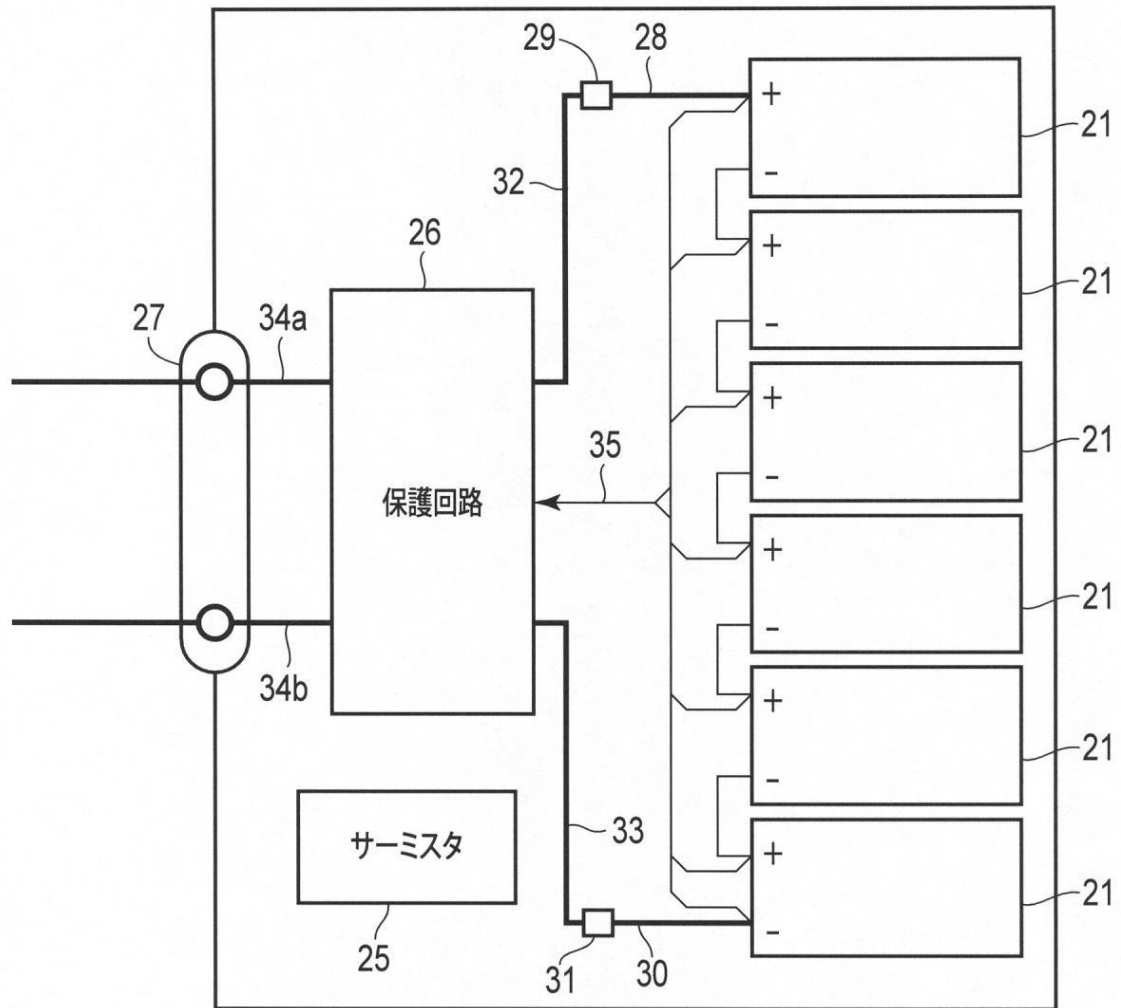
【図 7】

図 7



【図 8】

図 8



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
H O 1 M 2/02 (2006.01)	H O 1 M	2/02	A	
H O 1 M 2/10 (2006.01)	H O 1 M	2/02	K	
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M	2/10	E	
	H O 1 M	4/48		

(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 栗山 博道
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 鹿野 哲郎
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 渡邊 祐輝
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) 5H011 AA13 BB03 CC02 CC06 CC10 KK01
5H029 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL03 AM01 AM02 AM03 AM04 AM06
AM07 BJ02 BJ04 BJ14 DJ02 HJ02 HJ04 HJ19
5H040 AA37 AT02 AT04 AY08
5H050 AA15 BA16 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 FA05 HA02
HA04 HA19