

(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2007-273166

(P2007-273166A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H01M 4/02 (2006.01)</i>	<i>H01M 4/02 ZHVD</i>	5H029
<i>H01M 10/40 (2006.01)</i>	<i>H01M 10/40 A</i>	5H050
<i>H01M 4/58 (2006.01)</i>	<i>H01M 4/58</i>	5H115
<i>B60L 9/18 (2006.01)</i>	<i>B60L 9/18 J</i>	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2006-95174 (P2006-95174)
 (22) 出願日 平成18年3月30日 (2006. 3. 30)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 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

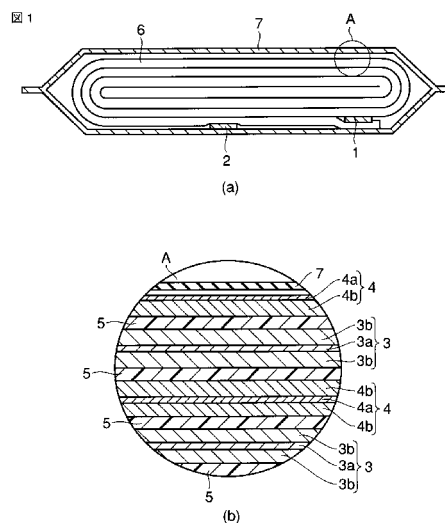
(54) 【発明の名称】 非水電解質電池、電池パック及び自動車

(57) 【要約】

【課題】大電流での入力特性の良好な非水電解質電池と、この非水電解質電池を備えた電池パック及び自動車を提供する。

【解決手段】正極3と、Li吸蔵電位が0.4V(vs. Li/Li⁺)以上の負極活物質を含み、水銀圧入法によるメディアン径が1μm以上であり、かつモード径が前記メディアン径の10分の1以下となる空隙を有する負極4と、非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、

Li 吸蔵電位が 0.4 V (vs. Li/Li⁺) 以上の負極活物質を含み、水銀圧入法によるメディアン径が 1 μm 以上であり、かつモード径が前記メディアン径の 10 分の 1 以下となる空隙を有する負極と、

非水電解質と

を具備することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】

前記負極の密度が 1.5 g/cm³ 以上、2.6 g/cm³ 以下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。 10

【請求項 3】

前記メディアン径は、1 μm 以上 3 μm 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。

【請求項 4】

前記負極活物質は、平均粒子径が 0.7 μm 以下のリチウムチタン酸化物であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 5】

前記リチウムチタン酸化物はスピネル構造を有することを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質電池。 20

【請求項 6】

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から選択される 2 種以上の溶媒を含むことを特徴とする請求項 1～5 いずれか 1 項記載の非水電解質電池。

【請求項 7】

請求項 1～6 いずれか 1 項記載の非水電解質電池を具備することを特徴とする電池パック。

【請求項 8】

請求項 1～6 いずれか 1 項記載の非水電解質電池を具備することを特徴とする自動車。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池と、非水電解質電池を用いた電池パック及び自動車とに関する。

【背景技術】

【0002】

パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、非水電解質電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、非水電解質電池が検討されている。 40

【0003】

電気自動車用電源に用いられる二次電池は、その用途から、エネルギー密度が高いこと、つまり単位重量あるいは単位体積あたりの放電容量が大きいことが要求される。そして、減速時の運動エネルギーを回生するために、瞬時に大きな電流が電池に入力された場合であっても、効率的に充電が可能であることが要求されている。すなわち、電気自動車用電源としての二次電池には、大容量であることに加え、短時間における入力特性が良好であることが望まれている。また、始動時、急発進時、急加速時等には、逆に、大きな出力、つまり大電流を瞬時に放電可能であるとなお望ましい。

【0004】 50

ところで、特許文献 1 には $\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_z\text{O}_{2+d}$ で表されるバナジウム酸化物からなる負極活物質が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の径を有する空孔体積を粒子重量当り $10^{-3} \text{cc/g} \sim 0.8 \text{cc/g}$ 有することが開示されている。

【特許文献 1】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】

【0005】

本発明は、大電流での入力特性の良好な非水電解質電池と、この非水電解質電池を備えた電池パック及び自動車を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る非水電解質電池は、正極と、

Li 吸蔵電位が $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の負極活物質を含み、水銀圧入法によるメディアン径が $1 \mu\text{m}$ 以上であり、かつモード径が前記メディアン径の 10 分の 1 以下となる空隙を有する負極と、

非水電解質と

を具備することを特徴とする。

【0007】

本発明に係る電池パックは、複数の非水電解質電池を具備し、

前記複数の非水電解質電池は、正極と、

Li 吸蔵電位が $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の負極活物質を含み、水銀圧入法によるメディアン径が $1 \mu\text{m}$ 以上であり、かつモード径が前記メディアン径の 10 分の 1 以下となる空隙を有する負極と、

非水電解質と

を具備することを特徴とする。

【0008】

本発明に係る自動車は、複数の非水電解質電池を具備する電池パックを備え、

前記複数の非水電解質電池は、正極と、

Li 吸蔵電位が $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の負極活物質を含み、水銀圧入法によるメディアン径が $1 \mu\text{m}$ 以上であり、かつモード径が前記メディアン径の 10 分の 1 以下となる空隙を有する負極と、

非水電解質と

を具備することを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、大電流での入力特性の良好な非水電解質電池と、この非水電解質電池を備え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】

【0010】

本発明者らは、鋭意研究および度重なる実験の結果、 Li 吸蔵電位が $0.4 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上、すなわち金属リチウム電位に対して 0.4 V もしくはそれよりも貴な電位でリチウムを吸蔵・放出する負極においては、同じ空隙率の負極でも、負極内部の空隙が大きいほうが、非水電解質の保持性が良くなり、電池の内部インピーダンスが低減されることを見出した。具体的には、負極の空隙の水銀圧入法によるメディアン径を $1 \mu\text{m}$ 以上にし、かつ前記水銀圧入法によるモード径を前記メディアン径の 10 分の 1 以下とすることによって、負極の密度を低下させることなく、非水電解質の含浸性を格段に向上させ、生産性の向上のみならず、大電流での入出力特性と充放電サイクル寿命が向上されることが明らかとなった。実施例にて後述する通り、この負極を集電体に対して垂直に切断することにより得られる断面に、断面積 $2 \mu\text{m}^2$ 以上 $10 \mu\text{m}^2$ 以下の空隙を $100 \mu\text{m}^2$ あたりに 3 個以上 10 個以下存在することを確認できた。

10

20

30

40

50

【0011】

さらに、この負極に対して、正極活物質にスピネル型リチウムマンガニッケル複合酸化物を適用することによって、電池の高電圧化も可能にできる。あるいは、正極活物質にオリビン構造を有するリチウムリン複合酸化物（例えば、 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 、 Li_xCoPO_4 など、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）を含めることによって、熱安定性に優れた非水電解質電池を実現することができる。

【0012】

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り、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。

【0013】

（第一の実施の形態）

第一の実施形態に係る非水電解質電池の一例について、図1を参照して詳細に説明する。図1(a)は、第一の実施形態に係る非水電解質電池の一例であるリチウムイオン二次電池を示す断面図、図1(b)は図1(a)のA部を示す拡大断面図である。

【0014】

図1(a)に示すように、例えばフィルムからなる外装部材7内には、電極群6が収納されている。電極群6は、正極3と負極4がセパレータ5を介して偏平形状に捲回された構造を有する。図1(a)に示すように、正極3は、正極集電体3aと、正極集電体3aの少なくとも片面に形成された正極活物質含有層3bとを含む。また、負極4は、負極集電体4aと、負極集電体4aの少なくとも片面に形成された負極活物質含有層4bとを含む。セパレータ5は、正極活物質含有層3bと負極活物質含有層4bの間に介在されている。正極活物質含有層3b、負極活物質含有層4b及びセパレータ5は、いずれも多孔質である。

【0015】

帯状の正極端子1は、電極群6の正極集電体3aに接続されており、先端が外装部材7の外部に引き出されている。また、帯状の負極端子2は、電極群6の負極集電体4aに接続されており、先端が外装部材7の外部に引き出されている。正極端子1と負極端子2は、外装部材7の同じ辺から引き出されており、正極端子1の引き出し方向と負極端子2の引き出し方向が同一になっている。

【0016】

電極群6の最外層に負極集電体4aを位置させ、この最外層の表面の少なくとも一部を接着部で被覆しても良い。これにより、電極群6を外装部材7に接着することができる。

【0017】

以下、正極、負極、セパレータ、非水電解質及び外装部材について説明する。

【0018】

1) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面もしくは両面に担持され、 Li 吸蔵電位が $0.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の負極活物質を含有する負極活物質含有層とを備える。

【0019】

前記負極集電体は、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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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°C 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、出力特性、急速充電、充放電サイクル特性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 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましい範囲は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0020】

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。

【0021】

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

前記平均結晶粒子径の範囲が $50\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0022】

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0023】

前記負極活物質のリチウム吸蔵電位を前述した範囲に規定するのは、 $0.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ よりも卑な電位でリチウムを吸蔵する活物質(例えば、黒鉛、リチウム金属、前述した特許文献1に記載の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_z\text{O}_{2+d}$ で表されるバナジウム酸化物)では、負極の粒子径を小さくすると、活物質表面で非水電解質の還元反応が過度に進行し、電池特性、特に出力特性や充放電サイクル寿命が著しく低下するからである。この現象は、 $0.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ よりも卑な電位でリチウムを吸蔵する活物質の粒子径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするとより顕著に現れる。従って、負極活物質のリチウム吸蔵電位は、 $0.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上であることが好ましく、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 $2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ である。

【0024】

$0.4 \sim 3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の範囲でリチウムを吸蔵することが可能な負極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、あるいは合金が挙げられる。

【0025】

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。

【0026】

チタン含有金属複合酸化物としては、例えば、酸化物合成時はリチウムを含まないチタン系酸化物、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りリチウムチタン複合酸化物などを挙げることができる。リチウムチタン酸化物としては、例えば、スピネル構造を有するチタン酸リチウム(例えば $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は充放電により変化する値で、 $0 < x < 3$))、ラムステライド型のチタン酸リチウム(例えば $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (y は充放電により変化する値で、 $0 < y < 3$))などを挙げることができる。

【0027】

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 $300 \sim 500$ 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を大幅に向上することができる。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、スピネル構造を有するリチウムチタン酸化物が好ましい。

【0028】

金属硫化物としては、例えば、例えばTiS₂などのチタン系硫化物、例えばMoS₂などのモリブデン系硫化物、例えば、FeS、FeS₂、Li_xFeS₂(0 < x < 4)などの鉄系硫化物などが挙げられる。

10

【0029】

金属窒化物としては、例えば、リチウム系窒化物(例えば、(Li, Me)₃N{Meは遷移金属元素})などが挙げられる。

【0030】

前記負極活物質の平均粒子径は、0.7 μm以下にすることが望ましい。これは、平均粒子径が0.7 μmを超える負極活物質を使用すると、負極の空隙分布を本実施形態で規定する範囲にすることが困難になる可能性があるからである。但し、平均粒子径が小さ過ぎると、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。

【0031】

20

負極活物質は、その平均粒子径が0.7 μm以下で、かつN₂吸着によるBET法での比表面積が5~50 m²/gの範囲であることが望ましい。これにより、負極の空隙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。

【0032】

負極の空隙の水銀圧入法によるモード径及びメディアン径は、水銀圧入法による細孔径分布から求められる。横軸に細孔径を設け、縦軸に頻度を設けた細孔径分布曲線のピークトップを、負極の空隙の水銀圧入法によるモード径とする。前記細孔径分布曲線における累積体積頻度が50%での細孔径を、負極の空隙の水銀圧入法によるメディアン径とする。なお、細孔は、多孔質物質の内部に存在する表面まで通じた小さな孔を指す(岩波理化学辞典第5版参照)。

30

【0033】

負極の水銀圧入法による細孔径分布のメディアン径を1 μm以上、モード径をメディアン径の10分の1(0.1)以下とすることにより、高い負極密度を維持しつつ、負極の内部に大きな空隙を設けることができる。例えば、負極を集電体に対して垂直に切断した際に得られる断面に、断面積2 μm²以上10 μm²以下の空隙を100 μm²あたりに3個以上10個以下観察することができる。その結果、負極において、毛細管現象による非水電解質の含浸を促進させると同時に、負極の保液性(非水電解質保持性)が向上する。

【0034】

メディアン径の上限値は3 μmにすることが望ましい。これは、メディアン径が3 μmを超えると、負極強度が低下する恐れがあるからである。メディアン径を1~3 μmの範囲にすることによって、負極の非水電解質の含浸性が向上されるだけでなく、十分な負極強度を得ることができる。

40

【0035】

モード径の下限値は、メディアン径の100分の1(0.01)とすることが望ましい。モード径のメディアン径に対する比を100分の1(0.01)以上、10分の1(0.1)以下の大きさにすることによって、負極の非水電解質の含浸性及び保持性を十分なものとすることが可能になる。モード径のメディアン径に対する比のさらに好ましい範囲は、0.017~0.05である。

【0036】

50

負極の密度は、 1.5 g/cc 以上 2.6 g/cc 以下にすることが望ましい。負極密度をこの範囲外にすると、前述した空隙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、 $2 \sim 2.5 \text{ g/cc}$ である。

【0037】

負極活物質含有層には導電剤を含有させることができる。前記導電剤としては、炭素材料、アルミニウム粉末などの金属粉末、 TiO などの導電性セラミックスを用いることができる。炭素材料としては、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、 TiO の粉末、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の炭素繊維が好ましい。前記炭素材料の N_2 吸着によるBET比表面積は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

10

【0038】

炭素材料の平均粒子径は、ガス発生を効果的に抑制するためには、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、良好な導電ネットワークを構築するために、 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。同様に、炭素材料の比表面積は、良好な導電ネットワークを構築するために、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、ガス発生を効果的に抑制するためには、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0039】

導電剤として平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下の炭素材料を使用する場合、その配合量を、負極活物質100重量部に対して5重量部以上、15重量部以下にすることが望ましい。これにより、本実施形態に記載の空隙分布を有する負極がより得られやすくなる。

20

【0040】

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。前記結着剤としては、平均分子量が 4×10^5 以上 20×10^5 以下のポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いることができる。分子量がこの範囲にあるPVdFを用いることによって、負極集電体と負極活物質層の剥離強度を 0.005 N/mm 以上にすることが可能となり、大電流特性が改善される。なお、平均分子量が 20×10^5 を超えると、十分な剥離強度は得られるが、塗液粘度が高くなりすぎて、塗工を適正に行うことが不可能となる。より好ましい平均分子量は、 5×10^5 以上、 10×10^5 以下である。

【0041】

前記負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質67～97.5重量%、導電剤2～28重量%、結着剤0.5～5重量%の範囲にすることが好ましい。導電剤量を2重量%以上にするによって、高い集電性能を得られるため、優れた大電流特性が得られる。一方、高容量化の観点からは、導電剤量は28重量%以下であることが好ましい。また、結着剤量を0.5重量%以上にするによって、剥離強度を 0.005 N/mm 以上にすることができ。一方、結着剤量を5重量%以下にするによって、適切な塗液粘度が得られ、良好な塗工が可能となる。

30

【0042】

負極は、例えば、負極活物質、負極導電剤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、強い切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切断力が小さくなり、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 $0.7 \mu\text{m}$ 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。固形比率は、51%以上56%以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は54%以上55.5%以下である。

40

50

【 0 0 4 3 】

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、大多数を小さな径の空隙としたまま、内部に大きな径の空隙を設けることができ、本実施形態に記載の空隙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0.5～5mmが好ましい。ボールの直径が0.5mm未満であると衝撃力が小さくなる。また、ボールの直径が5mm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1～3mmである。 10

【 0 0 4 4 】

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40～180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剤が電極表面に浮き上がってしまい、適度な空隙を有する高密度な電極が得られず、電解液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180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、出力特性や充放電サイクル特性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、90～150である。 20

【 0 0 4 5 】

2) 正極

この正極は、正極集電体と、前記正極集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質及び結着剤を含む正極活物質含有層とを有する。

【 0 0 4 6 】

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、その平均結晶粒径は50μm以下であることが好ましい。より好ましくは、30μm以下である。更に好ましくは5μm以下である。前記平均結晶粒径が50μm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。 30

【 0 0 4 7 】

前記平均結晶粒径の範囲が50μm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。

【 0 0 4 8 】

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、20μm以下、より好ましくは15μm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。 40

【 0 0 4 9 】

前記正極活物質は、種々の酸化物、硫化物などが挙げられる。例えば、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 $Li_xMn_2O_4$ 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(Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$)、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物($Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(Li_xFePO_4 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 Li_xCoPO_4 など)、硫酸鉄($Fe_2(SO_4)_3$)、バナジウム酸化物(例えば V_2O_5)などが挙げられる。また、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマ 50

ー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、イオウ（S）、フッ化カーボンなどの有機材料および無機材料も挙げられる。

【0050】

より好ましい二次電池用の正極活物質として、高い電池電圧を得られるものを挙げることができる。例えば、リチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）、リチウムニッケル複合酸化物（ Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、リチウムリン酸鉄（ Li_xFePO_4 ）などが挙げられる。なお、 x, y は0～1の範囲であることが好ましい。

10

【0051】

また、正極活物質には、組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ （但し、モル比 a, b, c 及び d は0＜ a ＜1、0＜ b ＜1、0＜ c ＜0.5、0＜ d ＜0.5）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いることが可能である。

【0052】

前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0053】

前記結着剤としては、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）、フッ素系ゴムなどが挙げられる。

20

【0054】

前記正極活物質と導電剤と結着剤の配合比は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～18重量%、結着剤2～17重量%の範囲にすることが好ましい。

【0055】

3) セパレータ

セパレータには多孔質セパレータを用いる。

【0056】

多孔質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、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

30

【0057】

セパレータの水銀圧入法による空隙率は50%以上であることが好ましい。電解液の保液性を向上させ、入出力密度を向上させるという観点から、50%以上であることが好ましく、電池の安全性を保持するという観点から70%以下であることが好ましい。

【0058】

4) 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。

【0059】

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熔融塩を含有させたものを使用することが可能である。

40

【0060】

液状非水電解質は、電解質を0.5mol/L以上2.5mol/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。

【0061】

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

50

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。

【0062】

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。

10

【0063】

高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）等を挙げることができる。

【0064】

好ましい有機溶媒として、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、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（GBL）が挙げられる。この理由は以下の通りである。

【0065】

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。

20

【0066】

第二に、リチウムチタン酸化物のようなチタン含有金属複合酸化物は、1.5 V (vs. Li/Li^+) 近傍の電位域でリチウムイオンを吸蔵・放出する。しかしながら、この電位域では、非水電解質の還元分解が起こるものの、リチウムチタン酸化物表面に非水電解質の還元生成物である皮膜を十分に形成できる程は起こらない。このため、リチウム吸蔵状態、すなわち充電状態で保存すると、リチウムチタン酸化物に吸蔵されていたリチウムイオンが徐々に電解液中に拡散し、所謂自己放電が生じてしまう。自己放電は、電池の保管環境が高温になると顕著に表れる。

30

【0067】

負極の空隙の大きさを本実施形態に記載のように制御すると、負極と非水電解質との接触面積が増大するため、先述した自己放電がやや大きくなってしまう傾向がある。

【0068】

ここで、 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。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い。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。

【0069】

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。

40

【0070】

上述の混合溶媒についても、類似のことが言える。

【0071】

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、自己放電を抑制やサイクル寿命を向上させる効果がある。

【0072】

50

より良質な保護皮膜を形成するためには、 γ -ブチロラク톤の含有量を有機溶媒に対し40体積%以上95体積%以下とすることが好ましい。

【0073】

γ -ブチロラク톤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、本実施形態の負極を用いると、 γ -ブチロラク톤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、出力特性及び充放電サイクル特性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。よって、本実施形態の負極は、 γ -ブチロラク톤あるいは常温溶融塩を含む20 での粘度が5 c p以上の非水電解質でより顕著な効果を示す。

10

【0074】

20 での粘度の上限値は、30 c pに設定することができる。

【0075】

次いで、常温溶融塩を含む非水電解質について説明する。

【0076】

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120 程度、場合によっては60 程度であり、下限は-40 程度、場合によっては-20 程度である。中でも、-20 以上60 以下の範囲が適している。

20

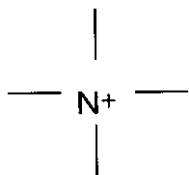
【0077】

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。

【0078】

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イオン、四級アンモニウムイオンが挙げられる。

【化1】



30

【0079】

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(MEI⁺)、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(DMPI⁺)、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。

40

【0080】

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。

【0081】

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100 以下、より好ましくは20

50

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。

【0082】

前記リチウムイオンの濃度は、20mol%以下であることが好ましい。より好ましい範囲は、1～10mol%の範囲である。前記範囲にすることにより、20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。

【0083】

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20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。

10

【0084】

5) 外装部材

前記外装部材としては、肉厚0.5mm以下の金属製容器や、肉厚0.2mm以下のラミネート製フィルムを用いることができる。前記金属製容器としてアルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなる金属缶で角形、円筒形の形状のものが使用できる。前記ラミネート製フィルムは金属箔に樹脂フィルムで被覆された多層フィルムからなり、前記樹脂としてポリプロピレン(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)などの高分子を用いることができる。より好ましくは肉厚0.2mm以下の金属容器またはラミネート製フィルムを用いることが好ましい。

20

【0085】

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。

30

【0086】

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。

【0087】

第一の実施形態に係る非水電解質電池は、前述した図1に示す構成のものに限らず、例えば、図2及び図3に示す構成にすることができる。図2は第一の実施形態に係る別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示す部分切欠斜視図で、図3は図2のB部の拡大断面図である。

40

【0088】

図1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。積層型電極群9は、図3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。正極3は複数枚存在し、それぞれが正極集電体3aと、正極集電体3aの両面に担持された正極活物質含有層3bとを備える。負極4は複数枚存在し、それぞれが負極集電体4aと、負極集電体4aの両面に担持された負極活物質含有層4bとを備える。それぞれの負極4の負極集電体4aは、一辺が正極3から突出している。正極3から突出した負極集電体4a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から外部に引き出されて

50

いる。また、ここでは図示しないが、正極 3 の正極集電体 3 a は、負極集電体 4 a の突出辺と反対側に位置する辺が負極 4 から突出している。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 の辺から外部に引き出されている。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である。

【 0 0 8 9 】

電極群の構造として、前述した図 1 に示すような捲回構造、前述した図 2 , 3 に示す積層構造を挙げたが、優れた入出力特性に加え、高い安全性と信頼性を兼ね備えるために、電極群の構造を積層構造とすることが好ましい。更に、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 4 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。九十九に折り重なったセパレータ 5 の最上層に短冊状の負極 4₁ が積層されている。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 4₂、短冊状の正極 3₂、短冊状の負極 4₃ が挿入されている。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。

【 0 0 9 0 】

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特性（入出力特性）を実現することが可能となる。同じ積層構造であってもセパレータを袋状にするなどの構造を採用した場合、袋内に配された電極が非水電解質と直接触れるのは 1 辺のみであり、非水電解質をスムーズに供給することが難しい。よって、長期間の使用によって電極表面で非水電解質が消費された場合、非水電解質がスムーズに供給されず、使用頻度が高まるに伴い、大電流特性（入出力特性）が徐々に低下してしまう。

【 0 0 9 1 】

以上のことより、正極と負極を含む電極群は積層構造であって、正極と負極を空間的に隔離するセパレータは九十九折状に配されることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

（第二の実施の形態）

第二の実施形態に係る電池パックは、第一の実施形態に係る非水電解質電池を複数有する。第一の実施形態に係る非水電解質電池を単電池とし、単電池を電氣的に直列もしくは並列に接続し、組電池を構成することが望ましい。

【 0 0 9 3 】

第一の実施の形態に係る非水電解質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、サイクル特性に優れる。このことについて、説明する。

【 0 0 9 4 】

非水電解質の保持性が向上すると、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、サイクル特性を向上できる。

【 0 0 9 5 】

図 5 の電池パックにおける単電池 2 1 は、例えば、図 1 に示す扁平型非水電解質電池から構成されているが、特に限定されるものではない。図 2 に示すような扁平型非水電解質電池を使用しても良い。複数の単電池 2 1 は、正極端子 1 と負極端子 2 が突出している向

10

20

30

40

50

きを一つに揃えて積層されている。図 6 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 5 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。

【0096】

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 6 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。

【0097】

図 5 及び図 6 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。

10

【0098】

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 6 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

【0099】

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。

【0100】

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。

30

【0101】

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。

【0102】

なお、図 5、6 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。

40

【0103】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。

【0104】

第二の実施の形態の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、充電式電気掃除機が挙げられる。特に、車載用が好適である。

【0105】

50

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、高温特性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。

【０１０６】

（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。

【０１０７】

図７～９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。

【０１０８】

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。

【０１０９】

図７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４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。

【０１１０】

図８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できる。より好ましい範囲は５～１０Ａｈである。

【０１１１】

図９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５９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６０は、内燃機関５１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。

【0112】

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5～10Ahである。

【0113】

上述した図7～図9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、200～600Vの範囲にすることが望ましい。

【0114】

本発明の実施形態に係る電池パックは、シリーズ・パラレル方式のハイブリッド自動車での使用に特に適している。

【0115】

電池パック54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10に示すようなセダンタイプの自動車では、後部座席61後方のトランクルーム62内に配置することができる。また、座席61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。

【0116】

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、100～500Ahの範囲にすることが望ましい。より好ましい範囲は200～400Ahである。

【0117】

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。

【0118】

図11には、ハイブリッドバイク63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64、電動機65、電池パック54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64は主に車輪66を駆動し、場合によりその動力の一部で電池パック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65により駆動力を補助する。車輪66の駆動は主に内燃機関64によって行うため、電動機65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65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できる。より好ましい範囲は3～10Ahである。

【0119】

図12には、電動バイク67の一例を示す。電動バイク67は、外部から電力を供給して充電された電池パック54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65であるため、高出力の電動機65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。

10

20

30

40

50

【0120】

図13には、第3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、掃除機の筐体70内に第2の実施形態に係る電池パックが収容されている。また、充電式掃除機は、置き台兼用の充電器71を備えている。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。

【0121】

[実施例]

以下に例を挙げ、本発明をさら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。

10

【0122】

[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。

【0123】

(実施例1)

<正極の作製>

まず、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($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)粉末90重量%、導電剤として、アセチレンブラック5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%をN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ15 μm で、平均結晶粒子径が30 μm のアルミニウム箔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。

20

【0124】

<負極の作製>

平均粒子径が0.7 μm 、N₂吸着によるBET比表面積が10.4m²/g、Li吸蔵電位が1.55V(vs. Li/Li⁺)で、組成がLi₄Ti₅O₁₂で表されるスピネル型チタン酸リチウム粉末を負極活物質として用意した。

【0125】

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。

30

【0126】

また、Li吸蔵電位は以下に説明する方法で測定した。

【0127】

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(電解液の組成はエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンを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(LiBF₄)を溶解させたもの)を25mL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、0.1mA/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電位を測定した。

40

【0128】

負極活物質を90重量%と、導電剤として1300℃で焼成したコークス($d_{0.02}$ が0.3465nm、平均粒子径が10 μm 、BET比表面積が11.2m²/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56%になるように添加した。これをプラネタリーミキサーで混練し

50

、NMPを加えながら固形比率を徐々に低下させ、粘度が10.2cp(B型粘度計、50rpm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1mm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。

【0129】

得られたスラリーを厚さ15μmのアルミニウム箔(純度99.99%、平均結晶粒径10μm)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下記表1に示す電極密度を有する負極を得た。

【0130】

得られた負極の水銀圧入法による細孔径分布を以下に説明する方法で測定し、得られた細孔径分布を図14に示す。図14の右側の縦軸がlog微分分布(log differential intrusion)、左側の縦軸が累積分布(cumulative intrusion)を示す。モード径は、log微分分布のピークトップでの細孔径(pore size diameter)で、図14の場合、0.05μmである。また、メディアン径は、累積分布曲線における累積体積頻度が50%での細孔径で、図14の場合、3μmである。モード径及びメディアン径を下記表2にも示す。また、表2には、モード径のメディアン径に対する孔径比を併記する。

【0131】

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型を用いた。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60μm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。

【0132】

なお、水銀圧入法の解析原理はWashburnの式(2)に基づく。

【0133】

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

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。

【0134】

また、負極密度は以下に説明する方法で測定した。

【0135】

両面塗布の負極を2cm×2cmの大きさに切り出し、その重量W1(g)、厚さT1(cm)を測定した。また、2cm×2cmの大きさに切り出した集電体の重量W2(g)、厚さT2(cm)を測定した。これより、負極密度は以下の式(3)に基づき計算した。

【0136】

$$(\text{負極密度}) = \{ (W1 - W2) / 4 \} / (T1 - T2) \quad (3)$$

< 電極群の作製 >

正極、厚さ25μm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され、セパレータが九十九折状に配置されるように電極群を構成した。これを90で加熱プレスすることにより、70×100mmで、厚さが3.0mmの偏平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが40μmのアルミニウム箔と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から構成された厚さが0.1mmのラミネートフィルムからなるパックに収納し、80で24時間真空乾燥を施した。

【0137】

< 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LiBF₄を1.5mol/L溶解することにより

10

20

30

40

50

液状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。

【0138】

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、前述した図6に示す構造を有し、80×120mmで、厚さが3.0mmの非水電解質二次電池を作製した。

【0139】

(実施例2～12及び比較例1～3)

負極活物質の平均粒子径、負極導電剤の平均粒子径、負極密度、負極スラリー固形分比を下記表1に示す値に変更すること以外は実施例1と同様にして負極を作製した。得られた負極のモード径、メディアン径、モード径のメディアン径に対する孔径比を下記表2に示す。この負極を用いる以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。なお、実施例6で使用した非水電解質の20の粘度は6.8cP(B型粘度計にて測定)であった。

【0140】

(比較例4)

負極活物質として、平均粒子径が下記表1に示す値で、Li吸蔵電位が0.15V(vs. Li/Li⁺)の炭素質物を用意した。

【0141】

この負極活物質を90重量%と、導電剤として平均粒子径が6μmの黒鉛を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)を固形分比率が下記表1に示す値となるように添加した。これをプラネタリーミキサーでボール直径及び攪拌時間を実施例1と同様にして混練し、スラリーを調製した。得られたスラリーを集電体(厚さ12μmの銅箔)の両面に塗布し、乾燥した後、ロールプレスすることにより負極を得た。得られた負極密度を下記表1に、負極のモード径、メディアン径、モード径のメディアン径に対する孔径比を下記表2に示す。この負極を使用すること以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0142】

得られた二次電池に対して、25環境下において、以下に説明するようにして入出力密度を測定した。まず、放電パルスと充電パルスの測定を行った。

【0143】

(放電パルス測定)

25環境下において、充電状態の電池をSOC(State of Charge 充電容量比)50%まで放電した。5秒を単位時間として、20A、40A、60A、以下20A刻みでパルス放電を行った。各パルスの間には20Aで放電電気を補償する充電を行い、SOCの変動が極力少なくなるようにし、パルス放電時に電池電圧が(Y(1.5))V以下になるまでパルス電流値を増大していくサイクルを繰り返した。

【0144】

(充電パルス測定)

放電パルス測定終了後、今度は逆に電池電圧が(X(2.8))V以上になるまで充電パルスを与え、20Aで充電電気を補償する放電を行うサイクルを繰り返した。

【0145】

(入出力密度)

各パルス測定終了時の電池電圧をパルス電流に対してプロットした電流—電圧曲線において、カットオフ電圧(充電(X)V、放電(Y)V)に達するまでの最大の電流値を求め、その電流値とカットオフ電圧との積を電池重量で除すことにより入出力密度を算出した。

【0146】

また、各二次電池について、2.8Vの定電圧充電で1時間充電した後、600mAで1.5Vまで定電流放電する充放電を繰り返すサイクル試験を行った。充放電サイクル試

10

20

30

40

50

験の寿命は初期容量の80%まで容量低下したときのサイクル数を寿命とした。測定結果を表2に示す。

【0147】

実施例1及び比較例1で作製した負極を、集電体に対して垂直に切断した際に得られる断面のSEM写真を図15、16に示す。

【0148】

図15及び図16のSEM写真の比較から、実施例1で用いた負極の内部には、比較例1よりも大きな径の空隙が存在することがわかる。また、SEM観察の結果、実施例1で用いた負極に、断面積 $2\mu\text{m}^2$ 以上 $10\mu\text{m}^2$ 以下の空隙が $100\mu\text{m}^2$ あたりに3個以上10個以下存在することを確認することができた。

【表 1】

表 1

	正極活物質	非水電解質	負極活物質	負極活物質 平均粒子径 (μm)	負極 導電剤	負極導電剤 平均粒子径 (μm)	負極密度 (g/cc)	負極 固形比 (%)	ボール 直径 (mm)	撈拌 時間 (分)
実施例 1	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	10	2.3	56	1	30
実施例 2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.3	56	1	30
実施例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.3	55.5	1	30
実施例 4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.3	55	1	30
実施例 5	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	0.1	2.3	55	1	30
実施例 6	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/PC/GBL (1:1:4)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.3	55	1	30
実施例 7	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	1.5	56	1	30
実施例 8	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.6	56	1	30
実施例 9	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.6	コークス	3	2.3	54.5	1	30
実施例 10	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.55	コークス	3	2.6	54	1	30
実施例 11	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.65	コークス	2	2.35	56	2	20
実施例 12	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.5	コークス	10	2.25	54	0.5	40
比較例 1	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.9	コークス	3	2.3	57	1	30
比較例 2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	0.05	2.3	56	1	30
比較例 3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.7	コークス	3	2.8	56	1	30
比較例 4	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	1. 5M $\text{LiBF}_4\text{-EC/GBL (1:2)}$	カーボン	3	グラファイト	6	1.5	59	1	30

【表 2】

表2

	負極細孔 メディアン径 (μm)	負極細孔 モード径 (μm)	孔径比 (モード径/メディアン径)	入力密度 (5秒、SOC 50%) (W/kg)	出力密度 (5秒、SOC 50%) (W/kg)	サイクル寿命 (回)
実施例1	3.0	0.05	0.017	4080	3080	620
実施例2	1.0	0.05	0.050	4000	3000	620
実施例3	1.7	0.05	0.029	4050	3050	620
実施例4	2.8	0.05	0.018	4100	3100	630
実施例5	1.0	0.05	0.050	4000	3000	590
実施例6	2.8	0.05	0.018	4100	3100	650
実施例7	2.5	0.05	0.020	4070	3070	600
実施例8	1.5	0.05	0.033	4060	3060	600
実施例9	2.9	0.05	0.017	4090	3090	600
実施例10	3.0	0.05	0.017	4100	3100	590
実施例11	1.0	0.1	0.10	3750	2800	580
実施例12	3.0	0.03	0.010	3900	2950	550
比較例1	0.1	0.1	1	2800	2400	480
比較例2	0.1	0.05	0.5	2700	2200	280
比較例3	0.8	0.05	0.063	3000	2700	350
比較例4	0.75	1.2	1.6	2200	1700	200

【0150】

表1, 2から明らかなように、負極の空隙の水銀圧入法によるメディアン径が $1\mu\text{m}$ 以上で、かつモード径のメディアン径に対する比が10分の1(0.1)以下である実施例1～12の電池は、大電流での入出力密度とサイクル寿命が、比較例1～4に比して優れていることがわかる。特に、モード径のメディアン径に対する比が0.017～0.05

10

20

30

40

50

の実施例 1 ~ 10 の電池は、大電流での入出力密度とサイクル寿命が、実施例 11 ~ 12 に比して優れていた。

【0151】

実施例 1 ~ 3 の比較により、メディアン径が 1 μm の実施例 2 よりも、メディアン径の大きい実施例 1, 3 の方が、入出力密度が高いことが理解できる。

【0152】

実施例 2 と 5 を比較すると、モード径とメディアン径が等しいために入出力密度に差がないものの、サイクル寿命については実施例 2 の方が優れていることがわかる。この結果から、十分なサイクル特性を得るために、導電剤の平均粒子径を 1 μm 以上にすることが望ましいと言える。

10

【0153】

実施例 4 と 6 を比較すると、モード径とメディアン径が等しいために入出力密度に差がないものの、サイクル寿命については実施例 6 の方が優れていることがわかる。この結果から、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) からなる非水溶媒を使用すると、サイクル特性をより改善できることを確認することができた。

【0154】

実施例 1, 9 ~ 10 の比較により、負極活物質の平均粒子径が小さいもの程、入出力密度が高くなり、負極活物質の平均粒子径が大きい方がサイクル特性に優れていることがわかる。

20

【0155】

これに対し、メディアン径が 1 μm 未満で、かつモード径のメディアン径に対する比が 10 分の 1 (0.1) を超えている比較例 1, 2 では、大電流での入出力密度とサイクル寿命の双方が、実施例 1 ~ 12 に比して劣ったものとなった。比較例 1 では、負極活物質の平均粒子径が 0.7 μm を超えており、また、負極のスラリー成分の固形比も 57% と高かった。その結果、負極活物質と導電剤の分散性が極めて高くなり、負極中の空隙のメディアン径とモード径の大きさが一致したものと考えられる。比較例 2 では、負極導電剤の平均粒子径が 0.1 μm 未満と小さかったため、負極活物質に導電剤がより均一に分散し、メディアン径が 1 μm よりも小さくなったものと推測される。

【0156】

30

また、モード径のメディアン径に対する比が 10 分の 1 (0.1) 以下であるものの、メディアン径が 1 μm 未満の比較例 3 においても、大電流での入出力密度とサイクル寿命の双方が、実施例 1 ~ 12 に比して劣っていた。比較例 3 では、負極密度を 2.8 g/cc と高くしたため、メディアン径が 1 μm よりも小さくなった。

【0157】

比較例 4 のように、負極活物質として炭素質物を使用すると、負極のメディアン径が 1 μm よりも小さくなるばかりか、モード径のメディアン径に対する比が 1 を超え、大電流での入出力密度とサイクル寿命の双方が、実施例 1 ~ 12 に比して低くなった。

【0158】

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。

40

【図面の簡単な説明】

【0159】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態に係わる非水電解質電池の一例を示す断面模式図。

【図 2】第 1 の実施形態に係る非水電解質電池の別な例を模式的に示す部分切欠斜視図。

【図 3】図 2 の B 部の拡大断面図。

【図 4】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示す斜

50

視図。

【図 5】本発明の第 2 の実施形態に係る電池パックの分解斜視図。

【図 6】本発明の第 2 の実施形態に係る電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図 7】本発明の第 3 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 8】本発明の第 3 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 9】本発明の第 3 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 10】本発明の第 3 の実施形態に係る自動車を示す模式図。

【図 11】本発明の第 3 の実施形態に係るハイブリッドバイクを示す模式図。

【図 12】本発明の第 3 の実施形態に係る電動バイクを示す模式図。

10

【図 13】本発明の第 3 の実施形態に係る充電式掃除機を示す模式図。

【図 14】実施例 1 の非水電解質電池の負極を集電体に対して垂直に切断した際に得られる断面の SEM 写真。

【図 15】比較例 1 の非水電解質電池の負極を集電体に対して垂直に切断した際に得られる断面の SEM 写真。

【図 16】実施例 1 の非水電解質電池の負極の水銀圧入法による細孔径分布を示す特性図。

【符号の説明】

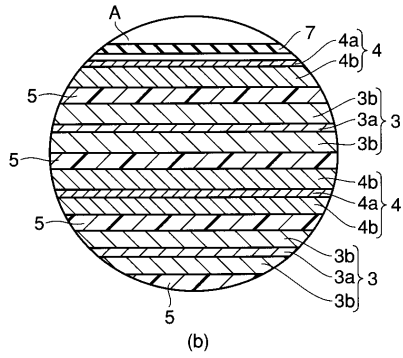
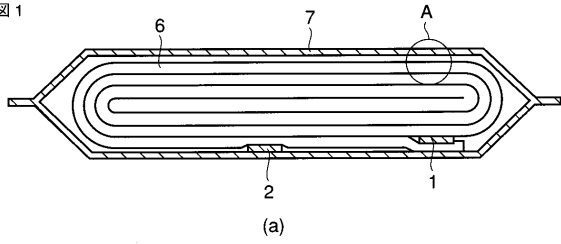
【0160】

1 ... 正極端子、2 ... 負極端子、3 ... 正極、3 a ... 正極集電体、3 b ... 正極活物質含有層、4 ... 負極、4 a ... 負極集電体、4 b ... 負極活物質含有層、5 ... セパレータ、6 ... 捲回電極、7 , 8 ... 外装部材、9 ... 積層型電極群、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、31 a , 31 b , 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。

20

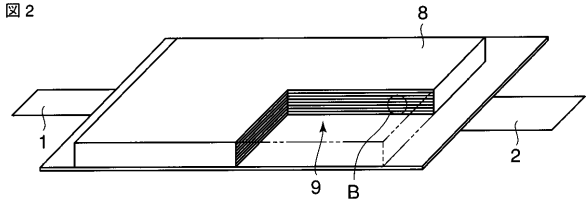
【図 1】

図 1



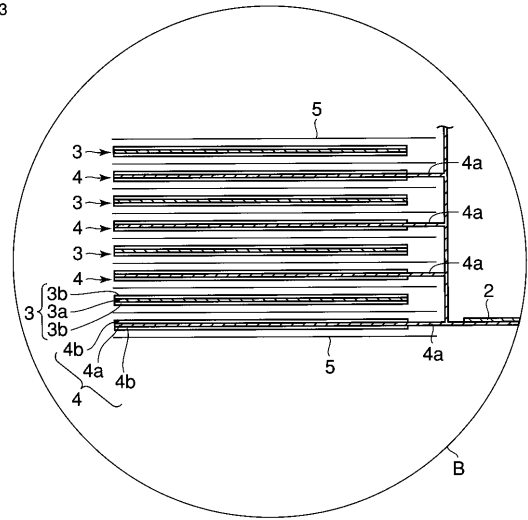
【図 2】

図 2



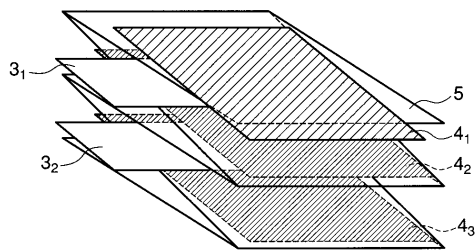
【図 3】

図 3



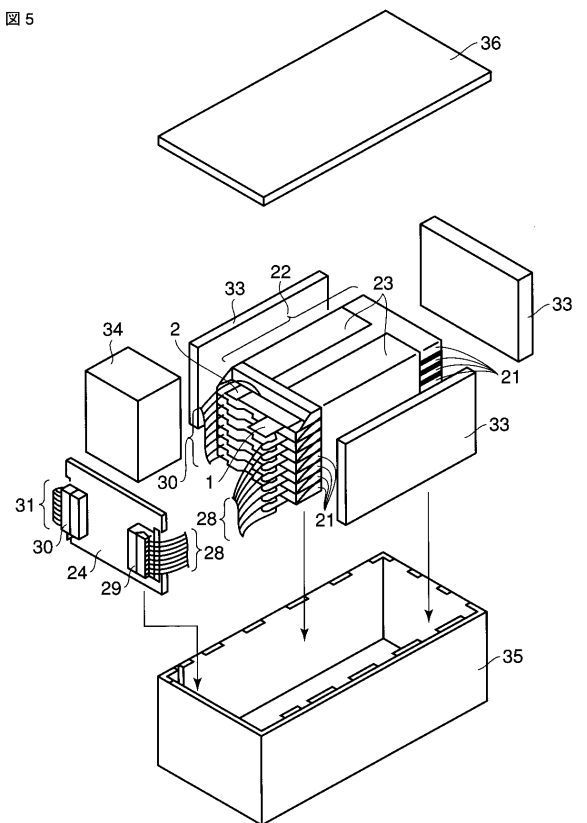
【図 4】

図 4



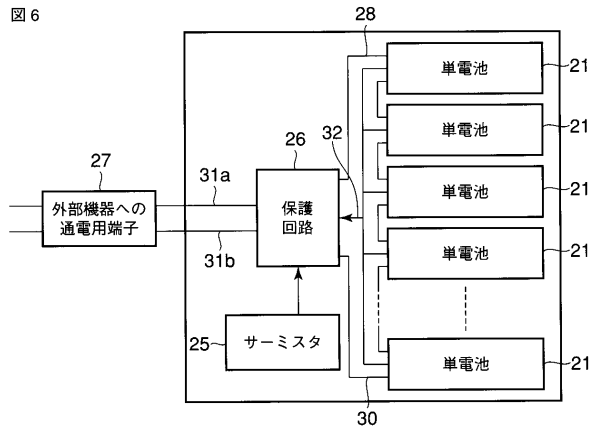
【図 5】

図 5



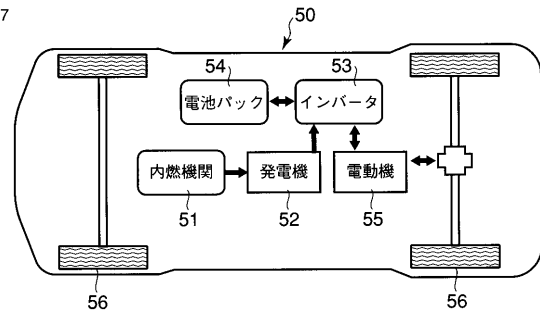
【図 6】

図 6



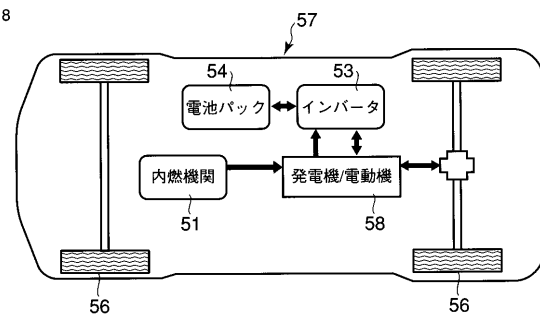
【図 7】

図 7



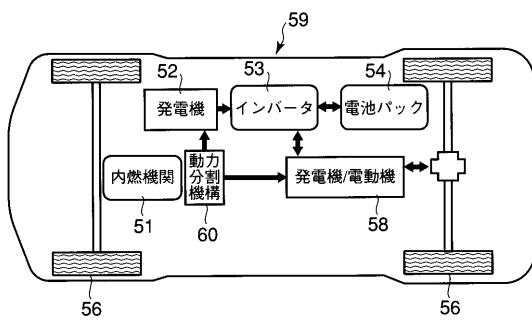
【図 8】

図 8



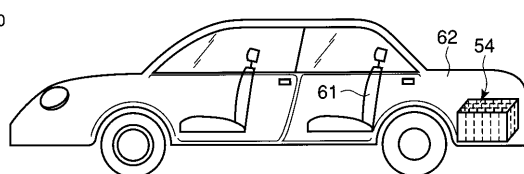
【図 9】

図 9



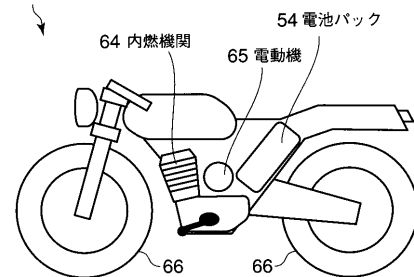
【図 10】

図 10



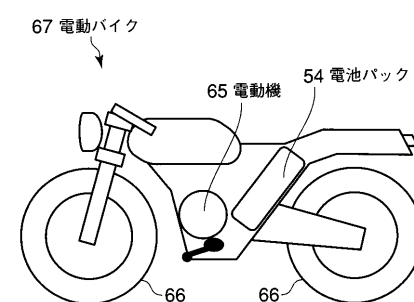
【図 11】

図 11 63 ハイブリッドバイク



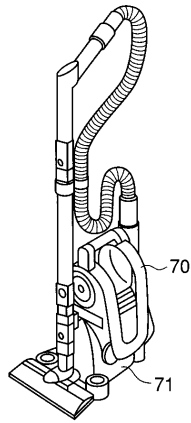
【図 12】

図 12



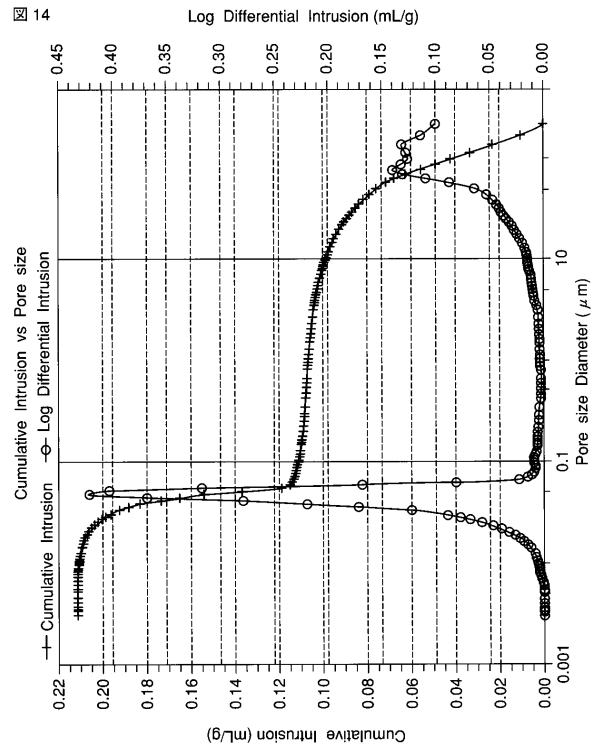
【 図 13 】

図 13



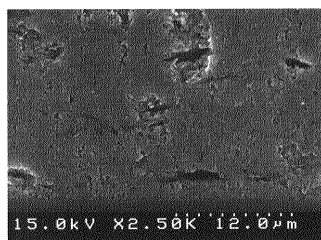
【 図 14 】

図 14



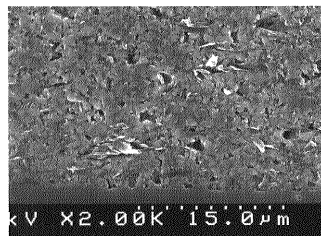
【 図 15 】

図 15



【 図 16 】

図 16



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 藤田 有美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 稲垣 浩貴
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 猿渡 秀郷
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL04 AL15 AL16 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ06 DJ17 HJ05 HJ08
HJ18

5H050 AA02 BA17 CA01 CA02 CA03 CA05 CA07 CA08 CA09 CA10
CA11 CA20 CA22 CA25 CA26 CB01 CB02 CB03 CB05 FA19
HA05 HA08 HA18

5H115 PC06 PG04 PI16 PI24 P017 PU08 PU25 PU26 PU28 PV09
QE01 QI04 SE06 UI35