

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月27日(27.09.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/174269 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011861

(22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-057478 2017年3月23日(23.03.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝インフラシステムズ株式会社 (TOSHIBA INFRASTRUCTURE SYSTEMS & SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 山本 大 (YAMAMOTO, Dai); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社

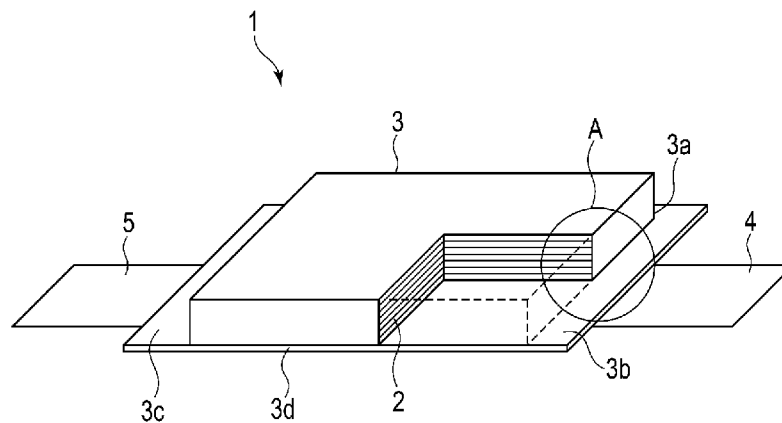
社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 渡邊 祐輝 (WATANABE, Yuki); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 根岸 信保 (NEGISHI, Nobuyasu); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 原 諒 (HARA, Ryo); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目2番1号 セレスティン芝三井ビルディング11階 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).

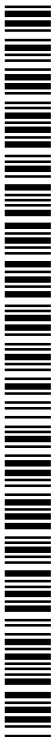
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, BATTERY PACK AND BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 非水電解質電池、電池パック及び電池システム



(57) Abstract: One embodiment of the present invention provides a nonaqueous electrolyte battery. This nonaqueous electrolyte battery is provided with a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte. The positive electrode contains a lithium cobalt composite oxide. The negative electrode contains a lithium titanium composite oxide. The positive electrode and the negative electrode satisfy formula (1) $1.25 \leq p/n \leq 1.6$, where p is the capacity of the positive electrode and n is the capacity of the negative electrode. The nonaqueous electrolyte contains at least one propionic acid ester. The content w of the at least one propionic acid ester in the nonaqueous electrolyte is 20% by weight or more but less than 64% by weight relative to the weight of the nonaqueous electrolyte. This nonaqueous electrolyte battery satisfies formula (2) $13 < w/(p/n) \leq 40$.



MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 1つ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、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。正極及び負極は、式(1) : $1.25 \leq p/n \leq 1.6$ を満たす。ここで、 p は正極の容量であり、 n は負極の容量である。非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含む。非水電解質における少なくとも1種のプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して20重量%以上64重量%未満である。非水電解質電池は、式(2) : $1.3 < w/(p/n) \leq 4.0$ を満たす。

明 細 書

発明の名称：非水電解質電池、電池パック及び電池システム

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、非水電解質電池、電池パック及び電池システムに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオンが負極と正極との間を移動することにより充放電が行われるリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度及び高出力が得られる利点を生かし、携帯電子機器などの小型用途から電気自動車や電力需給調整システムなどの大型用途まで、広く適用が進められている。

[0003] 負極活物質としては炭素材料の代わりに、リチウム吸蔵放出電位がリチウム電極基準で約1.55Vと高いリチウムチタン複合酸化物を用いた非水電解質電池も実用化されている。リチウムチタン複合酸化物は、充放電に伴う体積変化が少ないため、サイクル性能に優れている。また、リチウムチタン複合酸化物を含む負極は、リチウムの吸蔵及び放出時にリチウム金属が析出しないため、この負極を備えた二次電池は大電流での充電が可能になる。

[0004] 非水電解質電池の開回路電圧（OCV）を下げる試みとして、非水電解質電池の正極及び負極それぞれの容量の比率を調整する試みがなされている。例えば、正極容量を負極容量に対して過剰にすることで、正極の利用電位範囲を限定することができる。このような設計によると、結果として、非水電解質電池のOCVを下げるができる。

[0005] 特に、負極活物質にリチウムチタン複合酸化物を用いた非水電解質二次電池において、電池のOCVを低下させることで、鉛蓄電池との電圧適合性を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3754218号明細書

特許文献2：特開2016-35901号公報

特許文献3：特許第5433953号明細書

特許文献4：特開2007-305447号公報

特許文献5：特開2005-142047号公報

特許文献6：特開2004-87229号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 優れた寿命性能を示すことができる非水電解質電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。正極及び負極は、式(1)： $1.25 \leq p/n \leq 1.6$ を満たす。ここで、 p は正極の容量[mAh/cm²]であり、 n は負極の容量[mAh/cm²]である。非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含む。非水電解質における少なくとも1種のプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して20重量%以上64重量%未満である。実施形態に係る非水電解質電池は、式(2)： $13 < w/(p/n) \leq 40$ を満たす。

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、実施形態に係る非水電解質電池を具備する。

実施形態によると、電池システムが提供される。この電池システムは、第1の電池ユニットと、第1の電池ユニットに並列に接続された第2の電池ユニットとを具備する。第1の電池ユニットは、実施形態に係る非水電解質電池を含む。第2の電池ユニットは、鉛蓄電池を含む。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略切欠き斜視図であ

る。

[図2]図2は、図1に示すA部の概略断面図である。

[図3]図3は、図1に示す非水電解質電池が具備する正極の概略平面図である。

[図4]図4は、実施形態に係る非水電解質電池が具備することができる電極群の他の一例の概略断面図である。

[図5]図5は、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6]図6は、図5に示す電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[図7]図7は、実施形態に係る一例の電池システムの電気回路図である。

発明を実施するための形態

[0010] 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。

[0011] (第1の実施形態)

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、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。正極及び負極は、式(1)： $2.5 \leq p/n \leq 1.6$ を満たす。ここで、 p は正極の単位面積当りの容量 [mAh/cm^2] であり、 n は負極の単位面積当りの容量 [mAh/cm^2] である。非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含む。非水電解質における少なくとも1種のプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して20重量%以上64重量%未満である。実施形態に係る非水電解質電池は、式(2)： $1.3 < w/(p/n) \leq 4.0$ を満たす。

[0012] 発明者らは、研究を重ねていく中で、正極容量を過剰にして、OCVを下げた非水電解質電池では、何ら対策を講じない場合、充放電中のガス発生量

が多くなるという課題があることを発見した。

[0013] それを踏まえて鋭意研究した結果、発明者らは、正極容量を過剰にしてOCVを下げた非水電解質電池におけるガス発生の原因は、非水電解質の酸化分解にあることを突き止めた。

[0014] このようなガス発生を抑える手段としては、例えば、正極にリチウムコバルト複合酸化物を含ませることが挙げられる。リチウムコバルト複合酸化物は、非水電解質電池において、非水電解質の酸化分解に対する緩衝作用を発現し、ガスを抑制することができる。発明者らが検討した結果、この効果は、正極電位が4.1 V (vs. Li/Li⁺) 以上である状態において、主に発現することが分かった。しかしながら、正極容量を負極容量に対して過剰にした電池は、満充電状態に近い状態にしても正極の電位を4.1 V (vs. Li/Li⁺) 以上にすることができず、リチウムコバルト複合酸化物によるガス発生抑制効果が発現しないことが分かった。

[0015] 非水電解質の酸化分解を抑制する他の方法としては、例えば、正極集電体表面に不導体被膜を形成することが挙げられる。しかしながら、この方法では、集電体表面での非水電解質の分解は抑制できるが、活物質表面における非水電解質の分解を抑制することはできない。

[0016] 発明者らは、このような状況を鑑みて研究を続けた結果、実施形態に係る非水電解質電池を実現した。実施形態に係る非水電解質電池は、充放電中のガス発生を抑えることができ、その結果優れた寿命性能を示すことができる。

[0017] 実施形態に係る非水電解質電池がガス発生を抑えることができるメカニズムは、詳細にはわかっていないが、以下のとおりであると推察できる。しかしながら、実施形態に係る非水電解質電池がガス発生を抑えることができる理由は、以下の理論に縛られるものではない。

[0018] まず、正極に含まれるリチウムコバルト複合酸化物は、非水電解質の成分の分解生成物に作用することができる。非水電解質に含まれる少なくとも1種のプロピオン酸エステルは、例えば加水分解により、プロピオン酸を含ん

だ化合物を生成することができる。正極に含まれるリチウムコバルト複合酸化物は、このプロピオン酸を含んだ化合物と相互作用することにより、ガス発生を抑制できる。

[0019] リチウムコバルト複合酸化物と相互作用を起こすことができるプロピオン酸エステルの分解生成物の例は、加水分解生成物だけでなく、酸化分解、還元分解及び熱分解等によって生じる分解生成物でもよい。

[0020] 発明者らは、鋭意研究の結果、リチウムコバルト複合酸化物とプロピオン酸エステルの分解生成物との相互作用による上記ガス発生抑制の効果は、主に、正極及び負極の単位面積当りの容量比と、非水電解質におけるプロピオン酸エステルの濃度との影響を受けることが分かった。この知見は、具体的には、以下のとおりである。まず、容量比 p/n が 1.25 以上である非水電解質電池は、正極容量が負極容量に対して過剰である。このような電池では、リチウムコバルト複合酸化物を含んだ正極中に Li が多く吸蔵されている状態で、電池の充電反応及び放電反応が繰り返されることとなる。正極中に吸蔵されている Li が副反応の要因となり、ガス発生を引き起こし得る。そして、プロピオン酸エステルの分解生成物とリチウムコバルト複合酸化物との相互作用は、主に、正極に吸蔵されている Li の量の影響を受けると推定される。これらの推定から、発明者らは、非水電解質中のプロピオン酸エステルの濃度と容量比 p/n の比とにはガス発生を抑制するための適切な範囲が存在することを導き出した。

[0021] 具体的には、実施形態に係る非水電解質電池は、下記式 (1) 及び (2) :

式 (1) : $1.25 \leq p/n \leq 1.6$; 及び

式 (2) : $1.3 < w / (p/n) \leq 4.0$ を満たす。ここで、 p は正極の単位面積当りの容量 [mAh/cm^2] であり、 n は負極の単位面積当りの容量 [mAh/cm^2] である。また、 w は、非水電解質における少なくとも 1 種のプロピオン酸エステルの含有量 [重量%] である。含有量 w は、非水電解質の重量に対して 20 重量%以上 64 重量%未満の範囲内にある。

- [0022] 実施形態に係る非水電解質電池は、リチウムコバルト複合酸化物とプロピオン酸エステルの分解生成物との相互作用による上記ガス発生を抑制する効果を十分に発現することができ、その結果、優れた寿命性能を示すことができる。
- [0023] 一方、式（１）及び／又は式（２）を満たさない非水電解質電池は、以下の理由により、上記ガス発生を抑制する効果を十分に発現できない。
- [0024] まず、比 $w / (p / n)$ の値が1.3以下である非水電解質電池の例としては、以下の非水電解質電池が考えられる。1つの例は、非水電解質中にプロピオン酸エステルが含まれない、すなわち $w = 0$ である非水電解質電池である。他の例は、容量比 p / n に対して、非水電解質中のプロピオン酸エステルの濃度が小さ過ぎる非水電解質電池である。これらの非水電解質電池では、充電及び放電中、正極に吸蔵されているLi量に対して、リチウムコバルト複合酸化物と相互作用するプロピオン酸エステルの分解生成物の量が少なくなり過ぎる。これらのような非水電解質電池は、十分なガス発生抑制効果を発揮できない。
- [0025] 比 $w / (p / n)$ の値が1.3以下である非水電解質電池の更なる例としては、正極の単位面積当りの容量 p が過剰であり過ぎ、それにより容量比 p / n が大き過ぎる非水電解質電池が挙げられる。このような非水電解質電池では、正極中にLiが過剰に多く吸蔵された状態で、充電及び放電が繰り返されることとなる。そのため、このような非水電解質電池においては、充電及び放電中、正極に吸蔵されているLi量に対して、リチウムコバルト複合酸化物と相互作用するプロピオン酸エステルの分解生成物の量が少なくなり過ぎる。
- [0026] 一方、比 $w / (p / n)$ の値が4.0よりも大きい非水電解質電池の例としては、以下の非水電解質電池が挙げられる。1つの例は、非水電解質中のプロピオン酸エステルの濃度が高過ぎる非水電解質電池である。このような非水電解質電池では、充電及び放電中、プロピオン酸エステル由来の分解生成物に対し、正極中に吸蔵されているLiの量が少なくなり過ぎる。このよう

な非水電解質電池では、ガス発生の抑制効果が十分に得られない。更に、このような非水電解質電池では、非水電解質中の電解質からのLiイオンの解離が促進されず、その結果抵抗が増大する。

[0027] 比 $w / (p / n)$ の値が40よりも大きい非水電解質電池の他の例としては、容量比 p / n が小さ過ぎる非水電解質電池が挙げられる。このような非水電解質電池では、満充電状態に近い充電状態において正極電位が高くなり過ぎてしまう。その結果、プロピオン酸エステルの酸化分解が過度に引き起こされ、ガスの発生量が増大してしまう。

[0028] 容量比 p / n の値が1.25以上1.6以下である非水電解質電池では、正極の利用範囲が限定され、非水電解質電池のOCVを下げるができる。このような電池では、満充電状態に近い状態でも正極の電位が低く保たれ、活物質の劣化を抑制することができる。一方、容量比 p / n が1.25より小さい非水電解質電池では、満充電状態に近い状態において正極電位が高くなり過ぎてしまう。正極にリチウムコバルト複合酸化物を含む場合、ガス発生を抑制する効果も得られるが、容量劣化が促進されてしまうため、結果として寿命性能が低下する。また、容量比 p / n の値が1.6より大きな非水電解質電池では、正極の単位面積当りの容量 p が負極の単位面積当りの容量 n に対して過剰であり過ぎる。このような非水電解質電池は、エネルギー密度が低過ぎる。また、このような非水電解質電池は、正極にLiが過剰に吸蔵された状態で充電反応及び放電反応が進むため、抵抗が高くなる。抵抗が高い非水電解質電池は、充電及び放電の繰り返しにより負荷が大きくなり、劣化が進行しやすくなる。そのため、このような非水電解質電池は、入出力性能だけでなく、寿命性能にも劣る。

[0029] また、例えば負極に炭素系の活物質を用いた非水電解質電池では、充放電末期で負極の劣化が加速する問題がある。この劣化の問題は、負極の容量が正極の容量よりも小さくなるほど、顕著となる。そのため、負極に炭素系の活物質を用いた電池では、容量比 p / n を1.25以上とすると、負極の劣化が進み、優れた寿命性能を示すことができない。一方、実施形態に係る非

水電解質電池の負極が具備するリチウムチタン複合酸化物は、負極活物質として働くことができる。負極にリチウムチタン複合酸化物の活物質を用いた非水電解質電池では、充放電末期での負極の劣化が極めて小さい。そのため、負極にリチウムチタン複合酸化物を用いた実施形態に係る非水電解質電池は、容量比 p/n を 1.25 以上であるが、優れた寿命性能を示すことができる。

[0030] 容量比 p/n の値は、1.3 以上 1.5 未満の範囲内にあることが好ましい。容量比 p/n が好ましい範囲内にある非水電解質電池は、ガス発生を抑制しつつ、非水電解質電池のエネルギー密度を高めることができる。エネルギー密度の観点から容量比 p/n の値は、1.3 以上 1.45 未満の範囲内にあることがより好ましい。

[0031] 非水電解質電池の容量比 p/n は、例えば、正極作製用スラリー及び負極作製用スラリーの塗布量、並びに各スラリーにおける各活物質の種類及び配合比、及び導電剤、バインダー等の副部材の混合比率によって制御することができる。例えば、実施例に記載した手順によると、容量比 p/n の値が 1.25 以上 1.6 以下である非水電解質電池を作製することができる。

[0032] 非水電解質におけるプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 20 重量%以上 64 重量%以下の範囲内にあり且つ式 (2) : $1.3 < w / (p/n) \leq 4.0$ を満たす。含有量 w が式 (2) を満たすが 20 重量%未満である非水電解質電池では、非水電解質の充放電中に生成するプロピオン酸の量が充分でなく、ガス発生を十分に抑制することができない。また、含有量 w が式 (2) を満たすが 64 重量%よりも大きい非水電解質電池では、非水電解質の抵抗が増大し、レート特性が低下する。また、このような電池では、プロピオン酸エステルの分解による電池の劣化が顕著になり、寿命特性が低下する。

[0033] 非水電解質におけるプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 20 重量%以上 50 重量%未満であることが好ましく、20 重量%以上 40 重量%未満であることがより好ましい。

[0034] そして、比 $w / (p / n)$ の値は、 $1.3 < w / (p / n) \leq 4.0$ の範囲内にあることが好ましく、 $1.4 < w / (p / n) \leq 3.5$ の範囲内にあることがより好ましく、 $1.5 < w / (p / n) \leq 3.0$ の範囲内にあることが更に好ましい。比 $w / (p / n)$ の値が好ましい範囲内にある非水電解質電池は、充放電中のガス発生をより抑えることができる。

[0035] 次に、実施形態に係る非水電解質電池をより詳細に説明する。

[0036] 実施形態に係る非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。

[0037] 正極は、正極集電体を具備することができる。正極集電体は、例えば、帯状の平面形状を有することができる。帯状の正極集電体は、第1の面及びその裏面としての第2の面を含む2つの表面を有することができる。

[0038] 正極は、正極活物質含有層を更に具備することができる。正極活物質含有層は、例えば、正極集電体の2つの表面上又は一方の表面上に形成され得る。正極集電体は、表面に正極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、正極リードとして働くことができる。

[0039] 正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。リチウムコバルト複合酸化物は、例えば、 $Li_{x1}CoO_2$ の一般式で表される組成を有することができる。一般式において、添字 $x1$ は、リチウムコバルト複合酸化物の充電状態に応じて、 $0 < x1 \leq 1$ の範囲内の値をとることができる。リチウムコバルト複合酸化物は、コバルト酸リチウムと呼ぶこともできる。すなわち、正極に含まれるリチウムコバルト複合酸化物は、例えば、 $Li_{x1}CoO_2$ の一般式で表される組成を有するコバルト酸リチウムを含むことができ、上記一般式において、 $0 < x1 \leq 1$ である。リチウムコバルト複合酸化物は、正極活物質として働くことができる。リチウムコバルト複合酸化物は、正極活物質含有層に含まれ得る。

[0040] 正極活物質含有層は、導電剤及び結着剤を更に含むこともできる。正極活物質含有層は、リチウムコバルト複合酸化物以外の正極活物質を更に含むこともできる。

- [0041] 負極は、負極集電体を具備することができる。負極集電体は、例えば、帯状の平面形状を有することができる。帯状の負極集電体は、第1の面及びその裏面としての第2の面を含む2つの表面を有することができる。
- [0042] 負極は、負極活物質含有層を更に具備することができる。負極活物質含有層は、例えば、負極集電体の2つの表面上又は一方の表面上に形成され得る。負極集電体は、表面に負極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、正極リードとして働くことができる。
- [0043] 負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。リチウムチタン複合酸化物は、負極活物質として働くことができる。リチウムチタン複合酸化物は、負極活物質含有層に含まれ得る。負極活物質含有層は、導電剤及び結着剤を含むこともできる。負極活物質含有層は、リチウムチタン複合酸化物以外の負極活物質を更に含むこともできる。
- [0044] 正極及び負極は、正極活物質含有層と負極活物質含有層とを間にセパレータを介在させて対向させて、電極群を構成することができる。
- [0045] このようにして形成される電極群の構造は、特に限定されない。例えば、電極群はスタック構造を有することができる。スタック構造は、先に説明した正極及び負極を間にセパレータを挟んで積層した構造を有する。或いは、電極群は捲回構造を有することができる。捲回構造は、先に説明した正極及び負極を間にセパレータを挟んで積層し、かくして得られた積層体を渦巻状に捲回した構造である。
- [0046] 非水電解質は、例えば、電極群に含浸され得る。
非水電解質は、例えば、非水溶媒と、電解質とを含むことができる。電解質は、非水溶媒中に溶解され得る。
- [0047] 実施形態に係る非水電解質電池は、電極群及び非水電解質を収容するための容器を更に具備することができる。
- [0048] また、実施形態に係る非水電解質電池は、正極リードに電氣的に接続された正極集電タブ、及び負極リードに電氣的に接続された負極集電タブを更に具備することもできる。正極集電タブ及び負極集電タブは、容器の外に引き

出されて、正極端子及び負極端子として働くこともできる。或いは、正極集電タブ及び負極集電タブは、正極端子及び負極端子のそれぞれに接続することもできる。

[0049] 次に、実施形態に係る非水電解質電池が具備することができる各部材の材料について、詳細に説明する。

[0050] (1) 正極

正極集電体としては、例えば、アルミニウム及び銅などの金属箔を使用することができる。

[0051] リチウムコバルト複合酸化物以外の正極活物質は、リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出できるものであれば可能であれば、特に限定されるものではない。リチウムコバルト複合酸化物以外の正極活物質の例としては、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば、 $Li_{x2}NiO_2$ 、 $0 < x2 \leq 1$)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (例えば、 $Li_xNi_{1-a-b-c}Co_aMn_bM1_cO_2$ の一般式で表される組成を有することができる。M1は、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Zr、Ca、W、Nb及びSnからなる群より選択される少なくとも1種であり、各添字は、 $-0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 0.4$ (好ましくは、 $0.25 < a < 0.4$)、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.1$ の範囲内にある)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば、 $Li_{x3}Ni_{1-e}Co_eO_2$ 、 $0 < x3 \leq 1$ 、 $0 < e < 1$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば、 $Li_{x4}Mn_fCo_{1-f}O_2$ 、 $0 < x4 \leq 1$ 、 $0 < f < 1$)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 (例えば、 $Li_{x5}Ni_{1-g-h}Co_gAl_hO_2$ 、 $0 < x5 \leq 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば、 $Li_{x6}Mn_2O_4$ 、 $Li_{x6}MnO_2$ 、 $0 < x6 \leq 1$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (例えば、 $Li_{x7}FePO_4$ 、 $Li_{x7}MnPO_4$ 、 $Li_{x7}Mn_{1-i}Fe_iPO_4$ 、 $Li_{x7}CoPO_4$ 、 $0 < x7 \leq 1$ 、 $0 < i < 1$)、硫酸鉄 ($Fe_2(SO_4)_3$)、及びバナジウム酸化物 (例えば、 V_2O_5) が挙げられる。

[0052] リチウムコバルト複合酸化物以外の正極活物質の種類は、1種類でもよい

し、2種以上でもよい。正極活物質に占めるリチウムコバルト複合酸化物の重量は、正極活物質の重量に対して5重量%以上100重量%以下であることが好ましく、10重量%以上100重量%以下であることがより好ましい。すなわち、正極は、正極活物質を含むことができる。正極活物質は、例えば、先に説明したリチウムコバルト複合酸化物を含むことができる。リチウムコバルト複合酸化物の重量は、正極活物質の重量に対して、5重量%以上100重量%以下であることが好ましく、10重量%以上100重量%以下であることがより好ましい。

[0053] 正極は、先に挙げたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を更に含むことが好ましい。先に説明した一般式における添字の数値が先に説明した範囲内にあることで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物中のコバルト成分が効果的に作用し、ガス発生を更に抑制することができる。

[0054] 好ましい態様では、正極が、リチウムコバルト複合酸化物と一般式 $Li_{1-x}Ni_{1-a-b-c}Co_aMn_bM_1O_2$ 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とを、100:0~4:96の重量比で含み、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物についての上記一般式において、各添字が $-0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a \leq 0.4$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ の範囲内にある。正極は、リチウムコバルト複合酸化物と上記一般式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とを、100:0~10:90の重量比で含むことがより好ましく、100:0~20:80の重量比で含むことが更に好ましい。

[0055] 正極活物質含有層が含む導電剤は、カーボン材料を含むことが好ましい。カーボン材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケチエンブラック、ファーネスブラック、グラファイト、カーボンナノチューブなどを挙げることができる。正極活物質含有層は、上記カーボン材料の1種若しくは2種以上を含むことができるし、又は他の導電剤を更に含むこともできる。

[0056] また、正極活物質含有層が含むことができる結着剤は、特に限定されない。例えば、結着剤として、スラリー調製用の混合用溶媒によく分散するポリ

マーを用いることができる。このようなポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及びポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

[0057] 正極活物質含有層における正極活物質、導電剤及び結着剤の含有量は、正極活物質含有層の重量を基準として、それぞれ、80重量%以上98重量%以下、1重量%以上10重量%以下及び1重量%以上10重量%以下であることが好ましく、90重量%以上94重量%以下、2重量%以上8重量%以下及び1重量%以上5重量%以下であることがより好ましい。

[0058] 正極は、例えば、以下の方法によって作製することができる。まず、リチウムコバルト複合酸化物と、任意の他の活物質と、任意の導電剤と、任意の結着剤とを適切な溶媒に投入して、混合物を得る。続いて、得られた混合物を攪拌機に投入する。この攪拌機において、混合物を攪拌して、スラリーを得る。かくして得られたスラリーを、上記正極集電体上に塗布し、これを乾燥させて、次いでプレスすることによって、正極を作製することができる。

[0059] (2) 負極

負極集電体としては、例えば、アルミニウム、銅などの金属箔を使用することができる。

[0060] 負極が含むリチウムチタン複合酸化物は、例えば、スピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （ y は、充電状態に応じて、 $0 \leq y \leq 3$ の範囲内で変化する）の組成を有することができる）を挙げることができる。その他のリチウムチタン複合酸化物としては、例えば、ラムズデライト型の結晶構造を有するチタン酸リチウムが挙げられる。すなわち、リチウムチタン複合酸化物は、例えば、スピネル型の結晶構造を有し且つ $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の一般式を有するチタン酸リチウムを含むことができ、上記一般式において、 $0 \leq y \leq 3$ である。

[0061] リチウムチタン複合酸化物以外の活物質の例としては、アナターゼ型、ルチル型、ブロンズ型のチタン含有酸化物、単斜晶型結晶構造を有するニオブチタン含有酸化物、及び斜方晶型の結晶構造を有するNa含有ニオブチタン

複合酸化物が挙げられる。

- [0062] 負極活物質の50重量%以上が、スピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウムであることが好ましい。負極活物質は、スピネル型の結晶構造を有するチタン酸リチウムからなることが特に好ましい。
- [0063] 負極活物質含有層が含むことができる導電剤及び結着剤は、正極活物質含有層が含むことができるそれらと同様のものを用いることができる。
- [0064] 負極活物質含有層における負極活物質、導電剤及び結着剤の含有量は、負極活物質含有層の重量を基準として、それぞれ、80重量%以上98重量%以下、1重量%以上10重量%以下及び1重量%以上10重量%以下であることが好ましく、90重量%以上94重量%以下、2重量%以上8重量%以下及び1重量%以上5重量%以下であることがより好ましい。
- [0065] 負極は、例えば、以下の手順により作製することができる。まず、負極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合する。かくして得られた混合物を溶媒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に塗布し、乾燥させ、次いでプレスする。かくして、負極を作製することができる。
- [0066] (3) 非水電解質
- 少なくとも1種のプロピオン酸エステルは、例えば、非水溶媒として非水電解質に含まれ得る。
- [0067] 少なくとも1種のプロピオン酸エステルは、例えば、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル及びプロピオン酸ブチルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことができる。少なくとも1種のプロピオン酸エステルは、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸エチル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。
- [0068] 非水電解質は、非水溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)を更に含むことができる。プロピレンカーボネート溶媒からは、プロピレングリコールを含む化合物が生成し得る。この化合物は、非水電解質電池において、プロピオン酸を含む化合物と同種の役割を果たすことができ、これとリチウムコバルト複合酸化物との相互作用により、ガス発生を更に抑制することが

できる。非水電解質におけるプロピレンカーボネートの含有量は、非水電解質の重量に対して、20重量%以上60重量%未満であることが好ましく、25重量%以上55重量%未満であることがより好ましい。より好ましい他の態様では、非水電解質におけるプロピレンカーボネートの含有量は、非水電解質の重量に対して、20重量%以上40重量%未満である。特に好ましくは、非水電解質におけるプロピレンカーボネートの含有量は、非水電解質の重量に対して、25重量%以上40重量%未満である。プロピレンカーボネートの含有量が特に好ましい範囲にある非水電解質電池では、非水電解質がより優れたイオン伝導性を示すことができ、その結果、電池のより低い内部抵抗を実現することができる。

[0069] 非水溶媒の他の例としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、 γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフランなどを挙げることができる。

[0070] 非水溶媒としては、1種類の溶媒を単独で使用してもよいし、又は2種以上の溶媒を混合した混合溶媒を使用してもよい。好ましい態様では、非水溶媒は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルと、プロピレンカーボネートとからなる。また、この態様では、プロピオン酸エステル：プロピレンカーボネートの重量比が、25：75～75：25の範囲内にあることが好ましい。なお、この態様の非水溶媒は、プロピオン酸エステル及びプロピレンカーボネートに加え、これらの分解生成物を更に含むこともできる。

[0071] 電解質は、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 ）などのリチウム塩を挙げることができる。電解質としては、1種類

の電解質を単独で使用してもよいし、又は2種以上の電解質の混合物を使用してもよい。

[0072] 電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ とすることが望ましい。なお、溶解量が高過ぎると電解液に完全に溶解できない場合がある。

[0073] (4) セパレータ

セパレータは、特に限定されるものではなく、例えば、微多孔性の膜、織布、不織布、これらのうち同一材または異種材の積層物などを用いることができる。セパレータを形成する材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー、セルロースなどを挙げるができる。

[0074] (5) 容器

容器としては、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。

[0075] 容器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。容器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することができると共に、非水電解質電池の軽量化を図ることができる。

[0076] 金属製容器は、例えば、壁厚が 0.2 mm 以上 1 mm 以下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、壁厚が $0.3 \sim 0.8\text{ mm}$ 以下であることがより好ましい。

[0077] 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、アルミニウム合金、鉄、ニッケル(Ni)めっきした鉄、ステンレス(SUS)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放熱性を飛躍的

に向上させることができる。

[0078] ラミネートフィルム製容器としては、例えば、厚さが0.1以上2mm以下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。

ラミネートフィルムとしては、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。

[0079] 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。

[0080] (6) 正極集電タブ、負極集電タブ、正極端子及び負極端子

正極集電タブ、負極集電タブ、正極端子及び負極端子は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金から形成することが望ましい。

[0081] [各種測定方法]

[容量比 p/n]

正極の単位面積当りの容量 p と負極の単位面積当りの容量 n との比、すなわち比 p/n の算出方法を以下に説明する。

[0082] まず、検査対象の非水電解質電池を用意する。以下では、対象の非水電解質電池として、ラミネートフィルム製容器を具備した非水電解質電池を例に挙げて説明する。対象の非水電解質電池は、定格容量の80%以上の容量を

有する電池とする。電池の容量維持率は、以下の方法により判断する。まず、電池を作動上限電圧まで充電する。この時の電流値は定格容量から求めた1 Cレートに相当する電流値である。作動上限電圧に達した後、3時間電圧を保持する。充電及び電圧保持後、1 Cのレートで作動電圧下限値まで放電を行う。上記の充放電を計3サイクル行い、3サイクル目の放電の際に得られた放電容量を記録する。得られた放電容量の定格容量に対する比率を容量維持率と定義する。

[0083] 次に、電池の構成要素が解体時に大気成分や水分と反応することを防ぐために、例えば、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内のような不活性ガス雰囲気内に電池を入れる。次に、このようなグローブボックス内で、非水電解質電池を開く。例えば、正極集電タブ及び負極集電タブのそれぞれの周辺にあるヒートシール部を切断して、非水電解質電池を切り開くことができる。切り開いた非水電解質電池から、電極群を取り出す。取り出した電極群が正極リード及び負極リードを含む場合は、正負極を短絡させないように注意しながら、正極リード及び負極リードを切断する。

[0084] 次に、取り出した電極群を解体し正極、負極、セパレータに分解する。その後、正極のうち負極に対向していた部分の重量 W_0 [g] を測定する。その後、正極から例えば3 cm四方の正極活物質含有層を含む正極サンプルを切り取る。電池の充電状態はいずれの状態であっても構わない。なお、正極サンプルは、正極のうち負極に対向していた部分から切り取る。例えば正極サンプルが集電体の両方の表面に担持された正極活物質含有層を含んでいた場合、集電体の一方の表面に担持された正極活物質含有層を剥がし取り、正極サンプルとする。

[0085] 次に、切り取った正極サンプルの重量 W_s [g] を測定する。測定後、正極サンプルを作用極とし、対極及び参照極にリチウム金属箔を用いた2極式又は3極式の電気化学測定セルを作成する。作成した電気化学測定セルを、上限電位4.3 V (vs. Li/Li⁺) まで充電する。この時の電流値は、1 Cレートに相当する電流値 I_{1cc} [mA] とする。電流値 I_{1cc} は、以下の手順で求める。

まず、正極サンプルの容量 C_{cs} [mA h] を、式： $C_{cs} = C_n \times (W_{cs} / W_c)$ で求める。ここで、 C_n は、検査対象の非水電解質電池の定格容量 [mA h] である。この容量 C_{cs} を1時間で充電又は放電可能な電流値を I_{1cc} [mA] ($= C_{cs}$ [mA h] / 1 [h]) と定義する。電位が4.3 V (vs. Li/Li⁺) に達した後、3時間電位を保持する。充電及び電位保持後、充電と同じ電流値で正極電位が3.0 V (vs. Li/Li⁺) になるまで放電を行う。上記の充放電を計3サイクル行い、3サイクル目の放電の際に得られた放電容量を記録する。得られた放電容量を、電気化学測定セルに組み込んだ正極サンプルに含まれている正極活物質含有層の面積、すなわち9 cm² (= 3 cm × 3 cm) で除することで、正極の単位面積当りの容量 p [mA h / cm²] を得る。

[0086] 次に、解体した電極郡から取り出した負極のうち正極に対向していた部分の重量 W_a [g] を測定する。その後、負極から例えば3 cm四方の負極活物質含有層を含む負極サンプルを切り取る。電池の充電状態はいずれの状態であっても構わない。なお、負極サンプルは、負極のうち正極に対向した部分から切り取る。例えば負極サンプルが集電体の両方の表面に担持された負極活物質含有層を具備していた場合、集電体の一方の表面に担持された負極活物質含有層を剥がし取り、負極サンプルとする。

[0087] 次に、切り取った負極サンプルの重量 W_{as} [g] を測定する。測定後、負極サンプルを作用極とし、対極及び参照極にリチウム金属箔を用いた2極式又は3極式の電気化学測定セルを作成する。作成した電気化学測定セルを、下限電位1.0 V (vs. Li/Li⁺) まで充電する。この時の電流値は、1 Cレートに相当する電流値 I_{1ca} [A] とする。電流値 I_{1ca} は、以下の手順で求める。まず、負極サンプルの容量 C_{as} [mA h] を、式： $C_{as} = C_n \times (W_{as} / W_a)$ で求める。ここで、 C_n は、先に説明したように、検査対象の非水電解質電池の定格容量 [mA h] である。この容量 C_{as} を1時間で充電又は放電可能な電流値を I_{1ac} [mA] ($= C_{as}$ [mA h] / 1 [h]) と定義する。電位が1.0 V (vs. Li/Li⁺) に達した後、3時間電位を保持する。充電及び電位保持後、充電と同じ電流値で負極電位が2.0 V (vs. Li/Li⁺) になるまで放電を行う

。上記の充放電を計3サイクル行い、最後の放電の際に得られた放電容量を記録する。得られた放電容量を、電気化学測定セルに組み込んだ負極サンプルに含まれている負極活物質含有層の面積、すなわち $9 \text{ cm}^2 (= 3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm})$ で除することで、負極の単位面積当りの容量 $n [\text{mAh} / \text{cm}^2]$ を得る。

[0088] 以上のようにして得られた正極の単位面積当りの容量 p を負極の単位面積当りの容量 n で除することで、 p / n を算出する。

なお、比 p / n の算出のために取り出す正極サンプル及び負極サンプルは、非水電解質電池において互いに対向している部分とする。

[0089] [正極活物質及び負極活物質の同定方法]

非水電解質電池に含まれている正極活物質は、以下の方法に従って同定することができる。

まず、非水電解質電池を電池電圧が 1.0 V になるまで 1 C で放電する。次に、このような状態にした電池を、アルゴンを充填したグローブボックス中で分解する。分解した電池から、正極を取り出す。取り出した正極を適切な溶媒で洗浄する。たとえばエチルメチルカーボネートなどを用いると良い。洗浄が不十分であると、正極中に残留したリチウムイオンの影響で、炭酸リチウムやフッ化リチウムなどの不純物相が混入することがある。その場合は、測定を不活性ガス雰囲気中で行うことができる気密容器を用いるとよい。洗浄した後、正極を真空乾燥に供する。乾燥後、スパチュラなどを用いて正極活物質含有層を集電体から剥離させ、粉末状の正極活物質含有層を得る。

[0090] かくして得られた粉末に対して粉末X線回折測定 (X-ray diffraction; XRD) を行うことによって、この粉末に含まれる化合物の結晶構造を同定することができる。測定は、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を線源として、 2θ が $10 \sim 90^\circ$ の測定範囲で行う。この測定により、この粉末に含まれる化合物のX線回折パターンを得ることができる。粉末X線回折測定の装置としては、例えばRigaku社製SmartLabを用いる。測定条件は以下の通りとする： Cu ターゲット；4

5 kV 200 mA ; ソーラスリット : 入射及び受光共に 5° ; ステップ幅 : 0.02 deg ; スキャン速度 : 20 deg/分 ; 半導体検出器 : D/t e X U l t r a 250 ; 試料板ホルダ : 平板ガラス試料板ホルダ (厚さ 0.5 mm) ; 測定範囲 : $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲。その他の装置を使用する場合は、以下の手順を踏む。まず、その他の装置において粉末X線回折用標準 S i 粉末を用いた測定を行って、上記Rigaku社製SmartLabによって得られる結果と同様のピーク強度及びピークトップ位置の測定結果が得られる条件を見つける。次いで、その条件下で、試料の測定を行う。

[0091] 測定結果において、複数の結晶構造に帰属されるピークが表れるかどうかで活物質の混合状態を判断することができる。

[0092] 続いて、操作型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope ; S E M) によって、活物質含有層を観察する。試料のサンプリングについても大気に触れないようにし、アルゴンや窒素など不活性雰囲気で行う。

[0093] 3000倍のSEM観察像にて、視野内で確認される1次粒子あるいは2次粒子の形態を持つ幾つかの粒子を選定する。この際、選定した粒子の粒度分布ができるだけ広くなるように選定する。観察できた活物質粒子に対し、エネルギー分散型X線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; E D X) で活物質の構成元素の種類及び組成を特定する。これにより、選定したそれぞれの粒子に含まれる元素のうちLi以外の元素の種類及び量を特定することができる。複数の活物質粒子それぞれに対し同様の操作を行い、活物質粒子の混合状態を判断する。

[0094] 続いて、正極活物質含有層の粉末を秤量する。秤量した粉末を塩酸で溶解し、イオン交換水で希釈した後、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : I C P - A E S) により含有金属量を算出する。活物質が複数種類存在している場合は、各活物質に固有の元素の含有比率からその質量比を推定する。固有の元素と活物質質量の比率とはエネルギー分散型X線分光法により求めた構成元素の組成から判断する。

[0095] かくして、非水電解質電池の正極に含まれている活物質を同定することができる。

[0096] 非水電解質電池に含まれている負極活物質も、先と同様の手順で同定することができる。但し、ここでは、負極活物質の結晶状態を把握するために、測定対象の活物質からリチウムイオンが離脱した状態にする。例えば、非水電解質電池を電池電圧が1.0Vになるまで1Cで放電する。但し、電池を放電した状態でも、活物質に残留したリチウムイオンが存在することがあり得る。

[0097] [非水電解質に含まれる非水溶媒の成分の同定方法]

非水電解質に含まれる溶媒の成分の同定方法を以下に説明する。

まず、測定対象の非水電解質電池を、電池電圧が1.0Vになるまで1Cで放電する。放電した非水電解質電池を、不活性雰囲気グローブボックス内で解体する。

[0098] 次いで、電池及び電極群に含まれる非水電解質を抽出する。非水電解質電池を開封した箇所から非水電解質を取り出せる場合は、そのまま非水電解質のサンプリングを行う。一方、測定対象の非水電解質が電極群に保持されている場合は、電極群を更に解体し、例えば非水電解質を含浸したセパレータを取り出す。セパレータに含浸されている非水電解質は、例えば遠心分離機などを用いて抽出することができる。かくして、非水電解質のサンプリングを行うことができる。なお、非水電解質電池に含まれている非水電解質が少量の場合、電極及びセパレータをアセトニトリル液中に浸すことで非水電解質を抽出することもできる。アセトニトリル液の重量を抽出前後で測定し、抽出量を算出することができる。

[0099] かくして得られた非水電解質のサンプルを、例えばガスクロマトグラフィ質量分析装置（GC-MS）又は核磁気共鳴分光法（NMR）に供して、組成分析を行う。分析に際しては、まず、非水電解質に含まれているプロピオン酸エステルの種類を同定する。次いで、非水電解質に含まれているプロピオン酸エステルの検量線を作製する。複数種類含まれている場合は、それ

ぞれのエステルについての検量線を作成する。作成した検量線と、非水電解質のサンプルを測定して得られた結果におけるピーク強度又は面積とを対比させることで、非水電解質中のプロピオン酸エステルの混合割合を算出することができる。

[0100] 次に、図1～図3を参照しながら、実施形態に係る非水電解質電池の一例を更に詳細に説明する。

[0101] 図1は、実施形態に係る一例の非水電解質電池の概略切欠き斜視図である。図2は、図1に示すA部の概略断面図である。図3は、実施形態に係る一例の非水電解質電池が具備する正極の概略平面図である。

[0102] 図1～図3に示す第1の例の非水電解質電池1は、図1及び図2に示す電極群2と、図1及び図2に示す容器3と、図1及び図2に示す正極集電タブ4と、図1に示す負極集電タブ5とを具備している。

[0103] 図1及び図2に示す電極群2は、複数の正極6と、複数の負極7と、1枚のセパレータ8とを備える。

[0104] 正極6は、図2及び図3に示すように、正極集電体61と、この正極集電体61の両面に形成された正極活物質含有層62とを備えている。また、図2及び図3に示すように、正極集電体61は表面に正極活物質含有層62が形成されていない部分63を含んでおり、この部分63は正極リードとして働く。図3に示すように、正極リード63は、正極活物質含有層62よりも幅の狭い狭小部となっている。

[0105] 負極7は、図2に示すように、負極集電体71と、この負極集電体71の両面に形成された負極活物質含有層72とを備えている。また、図示はしていないが、負極集電体71は表面に負極活物質含有層72が形成されていない部分を含んでおり、この部分は負極リードとして働く。

[0106] 図2に一部を示すように、セパレータ8は九十九折にされている。九十九折にされたセパレータ8の互いに対向する面によって規定される空間には、正極6又は負極7がそれぞれ配置されている。それにより、正極6と負極7とは、図2に示すように、正極活物質含有層62と負極活物質含有層72と

がセパレータ 8 を間に介在させて対向するように積層されている。かくして、電極群 2 が形成されている。

[0107] 電極群 2 の正極リード 6 3 は、図 2 に示すように、電極群 2 から延出している。これらの正極リード 6 3 は、図 2 に示すように、1 つにまとめられて、正極集電タブ 4 に接続されている。また、図示はしていないが、電極群 2 の負極リードも電極群 2 から延出している。これらの負極リードは、図示していないが、1 つにまとめられて、図 1 に示す負極集電タブ 5 に接続されている。

[0108] このような電極群 2 は、図 1 及び図 2 に示すように、容器 3 に収納されている。

[0109] 容器 3 は、アルミニウム箔 3 1 とその両面に形成された樹脂フィルム 3 2 及び 3 3 とからなるアルミニウム含有ラミネートフィルムから形成されている。容器 3 を形成するアルミニウム含有ラミネートフィルムは、折り曲げ部 3 d を折り目として、樹脂フィルム 3 2 が内側を向くように折り曲げられて、電極群 2 を収納している。また、図 1 及び図 2 に示すように、容器 3 の周縁部 3 b において、樹脂フィルム 3 2 の互いに向き合った部分が、間に正極集電タブ 4 を挟み込んでいる。同様に、容器 3 の周縁部 3 c において、樹脂フィルム 3 2 の互いに向き合った部分が、間に負極集電タブ 5 を挟み込んでいる。それにより、正極集電タブ 4 及び負極集電タブ 5 は、容器 3 から、互いに反対の向きに延出している。

[0110] 正極集電タブ 4 及び負極集電タブ 5 を挟み込んだ部分を除く容器 3 の周縁部 3 a、3 b 及び 3 c が、互いに対向した樹脂フィルム 3 2 の熱融着によりヒートシールされている。

[0111] また、非水電解質電池 1 では、正極集電タブ 4 と樹脂フィルム 3 2 との接合強度を向上させるために、図 2 に示すように、正極集電タブ 4 と樹脂フィルム 3 2 との間に絶縁フィルム 9 が設けられている。また、周縁部 3 b において、正極集電タブ 4 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシールされており、樹脂フィルム 3 2 と絶縁フィルム 9 とが熱融着によりヒートシール

されている。同様に、図示していないが、負極集電タブ5と樹脂フィルム32との間にも絶縁フィルム9が設けられている。また、周縁部3cにおいて、負極集電タブ5と絶縁フィルム9とが熱融着によりヒートシールされており、樹脂フィルム32と絶縁フィルム9とが熱融着によりヒートシールされている。すなわち、図1～図3に示す非水電解質電池1では、容器3の周縁部3a、3b及び3cの全てが熱シールされている。

[0112] 容器3は、図示していない非水電解質を更に収納している。非水電解質は、電極群2に含浸されている。

[0113] 図1～図3に示す非水電解質電池1では、図2に示すように、電極群2の最下層に複数の正極リード63をまとめている。同様に、図示していないが、電極群2の最下層に複数の負極リードをまとめている。しかしながら、例えば図4に示すように、電極群2の中段付近に複数の正極リード63及び複数の負極リード73を、それぞれ1つにまとめて、正極集電タブ4及び負極集電タブ5のそれぞれに接続することができる。

[0114] 以上に説明した実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。正極及び負極は、容量比 p/n が式(1)： $1.25 \leq p/n \leq 1.6$ を満たす。非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含む。非水電解質における少なくとも1種のプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して20重量%以上64重量%未満である。実施形態に係る非水電解質電池は、式(2)： $13 < w/(p/n) \leq 40$ を満たす。この非水電解質電池は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルの分解生成物とリチウムコバルト複合酸化物との相互作用により、充電及び放電中のガス発生を抑制することができる。その結果、実施形態に係る非水電解質電池は、優れた寿命性能を示すことができる。

[0115] (第2の実施形態)

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、実施形

態に係る非水電解質電池を具備する。

[0116] 実施形態に係る電池パックは、1つの非水電解質電池を具備していてもよい。或いは、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。

[0117] 電池パックが複数の非水電解質電池を具備する場合、少なくとも1つの電池が、実施形態に係る非水電解質電池であればよい。複数の非水電解質電池の各々が、実施形態に係る非水電解質電池であってもよい。例えば、実施形態に係る電池パックは、5つ又は6つの非水電解質電池を具備することができ、これらの各々が実施形態に係る非水電解質電池である。これらの非水電解質電池は、例えば直列に接続されてもよい。

[0118] また、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、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。

[0119] 実施形態に係る電池パックは、例えば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。

[0120] 以下に、実施形態に係る電池パックの一例を、図5及び図6を参照しながら説明する。

[0121] 図5は、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6は、図5の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

[0122] 図5及び図6に示す電池パック20は、複数の単電池1を備える。各単電池1は、実施形態に係る一例の扁平型非水電解質電池である。単電池1は、図示しない電極群と、図示しない非水電解質と、図5に示す容器3と、図5に示す正極端子11及び負極端子12とを具備する。電極群及び非水電解質は、容器3内に收容されている。電極群には非水電解質が含浸されている。

[0123] 容器3は、有底角筒形状を有している。容器3は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄又はステンレス鋼などの金属から形成されている。

- [0124] 電極群は、図 1～図 3 を参照しながら説明した非水電解質電池が具備する電極群と同様に、正極、負極及びセパレータを具備する。
- [0125] 正極端子 11 は、正極に電氣的に接続されている。負極端子 12 は、負極に電氣的に接続されている。正極端子 11 の一方の端部及び負極端子 12 の一方の端部は、それぞれ、単電池 1 の同じ端面から延出している。
- [0126] 複数の単電池 1 は、外部に延出した正極端子 11 及び負極端子 12 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 10 を構成している。これらの単電池 1 は、図 6 に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。
- [0127] プリント配線基板 24 は、単電池 1 の負極端子 12 及び正極端子 11 が延出する端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 6 にそれぞれ示す、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、プリント配線基板 24 には、組電池 10 と対向する面に組電池 10 の配線と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。
- [0128] 正極側リード 28 の一端は、組電池 10 の最下層に位置する正極端子 11 に電氣的に接続されている。正極側リード 28 の他端はプリント配線基板 24 の正極側コネクタ 41 に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード 29 の一端は、組電池 10 の最上層に位置する負極端子 12 に電氣的に接続されている。負極側リード 29 の他端は、プリント配線基板 24 の負極側コネクタ 42 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 41 及び 42 は、プリント配線基板 24 に形成された配線 43 及び 44 を通して保護回路 26 に接続されている。
- [0129] サーミスタ 25 は、単電池 1 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 45 及びマイナス側配線 46 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 1 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 1 又は組電池 10 全体について行われる。個々の単電池 1 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 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 5 及び図 6 の電池パック 20 の場合、各単電池 1 に電圧検出のための配線 47 が接続されている。これら配線 47 を通じて検出信号が保護回路 26 に送信される。

[0130] 正極端子 11 及び負極端子 12 が突出する側面を除く組電池 10 の三側面には、ゴム又は樹脂からなる保護シート 91 がそれぞれ配置されている。

[0131] 組電池 10 は、各保護シート 91 及びプリント配線基板 24 と共に収納容器 100 内に収納される。すなわち、収納容器 100 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面とにそれぞれ保護シート 91 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 10 は、保護シート 91 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 110 は、収納容器 100 の上面に取り付けられている。

[0132] なお、組電池 10 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。熱収縮テープを用いる場合、組電池 10 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 10 を結束させる。

[0133] 図 5 及び図 6 では、単電池 1 を直列接続した形態を示している。一方、電池容量を増大させるためには、単電池 1 を並列に接続してもよい。さらに、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。

[0134] また、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。実施形態に係る電池パックの用途としては、大電流性能でのサイクル性能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。実施形態に係る電池パックは、特に、車載用が好適である。

[0135] 実施形態に係る電池パックは、実施形態に係る非水電解質電池を具備しているので、優れた寿命性能を示すことができる。

[0136] (第3の実施形態)

実施形態によると、電池システムが提供される。この電池システムは、第1の電池ユニットと、第1の電池ユニットに並列に接続された第2の電池ユニットとを具備する。第1の電池ユニットは、実施形態に係る非水電解質電池を含む。第2の電池ユニットは、鉛蓄電池を含む。

[0137] 第1の電池ユニットは、実施形態に係る少なくとも1つの非水電解質電池を含んでいればよい。例えば、第1の電池ユニットは、実施形態に係る1つの非水電解質電池を含んでいてもよい。或いは、第1の電池ユニットは、各々が実施形態に係る非水電解質電池である複数の非水電解質電池を含んでいてもよい。この場合、非水電解質電池は、例えば、電氣的に接続されて、組電池を構成することもできる。非水電解質電池の接続は、直列接続若しくは並列接続の何れでもよいし、又は直列接続及び並列接続の組み合わせでもよい。

[0138] 第2の電池ユニットは、少なくとも1つの鉛蓄電池を含んでいればよい。例えば、第2の電池ユニットは、1つの鉛蓄電池を含んでいてもよい。或いは、第2の電池ユニットは、複数の鉛蓄電池を含んでいてもよい。この場合、鉛蓄電池は、例えば、電氣的に接続されて、組電池を構成することもできる。鉛蓄電池の接続は、直列接続若しくは並列接続の何れでもよいし、又は直列接続及び並列接続の組み合わせでもよい。

[0139] 第1の電池ユニットに含まれる非水電解質電池は、実施形態に係る非水電解質電池であり、容量比 p/n の値が1.25以上1.6以下である。実施形態に係る非水電解質電池に関するセクションで述べたように、容量比 p/n の値が1.25以上1.6以下である実施形態に係る非水電解質電池は、低い開回路電圧 (OCV) を示すことができる。低いOCVを示すことができる非水電解質電池は、電池1つ当りの動作可能な電圧を、狭い範囲とすることができる。ここで、電池ユニットの作動電圧は、例えば、この電池ユニ

ットが含む電池の直列数（直列接続されている電池の数）を変更することにより調整することができる。電池1つ当りの動作可能な電圧範囲が狭いほど、複数の電池を含む電池ユニットの作動電位をより容易に調整することができる。そのため、第1の電池ユニットの電圧は、鉛蓄電池に適合可能な値に容易に調整できる。よって、第1の電池ユニットは、鉛蓄電池との優れた電圧適合性を示すことができる。従って、実施形態に係る非水電解質電池を含んだ第1の電池ユニットは、鉛蓄電池の使用可能な電圧範囲（鉛蓄電池の劣化を抑えることができる電圧範囲）において、大きな使用可能容量を示すことができる。そのため、実施形態に係る電池システムでは、鉛蓄電池を含んだ第2の電池ユニットの劣化を抑えることができる。

[0140] 電池システムは、通電用の端子を更に含むことができる。電池システムは、通電用の端子を介して、負荷に接続され得る。負荷は、例えば、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットと電氣的に並列に接続することができる。このような接続により、負荷は、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットの両方から電力供給を受けることができるし、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットの何れか一方のみから電力供給を受けることもできる。負荷は、電池システムの内部に組み込まれた負荷でもよいし、又は電池システムから切り離すことのできる外部負荷でもよい。第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットは、通電用の端子を介して、負荷に電力を供給することができる。

[0141] 例えば、負荷は、電気モーターでもよい。例えば、第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットは、電気モーターに電力を供給して、電気モーターを駆動させることができる。

[0142] また、通電用の端子は、外部電源に接続することもできる。第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットは、通電用の端子を介して、外部電源から電力を受け取ることができる。或いは、第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットは、通電用の端子を介して、回生エネルギーを受け取ることもできる。第1の電池ユニットが通電用の端子を介して回生エネルギー

を受け取ることができることが好ましい。回生エネルギーについては、後述する。

[0143] 電池システムは、電池管理装置 (Battery Management Unit : BMU) を更に具備することもできる。電池管理装置は、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットのそれぞれの作動を制御するように構成され得る。電池管理装置は、例えば、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットのそれぞれの充電状態 (State-of-Charge : SOC) 及び／又は電圧に基づいて、第1の電池ユニット及び第2の電池ユニットのそれぞれの作動を制御することができる。電池管理装置は、例えば、第1の電池ユニットから負荷への電力供給と、第2の電池ユニットから負荷への電力供給と、外部電源から第1の電池ユニットへの電力供給と、外部電源から第2の電池ユニットへの電力供給と、第1の電池ユニットへの回生エネルギーの入力とを制御するように構成され得る。

[0144] 電池システムは、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車等などの車両に搭載することができる。

[0145] 電池システムを搭載する車両は、例えば、車両の駆動系に機械的に接続されたオルタネータを更に含むことができる。オルタネータは、機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換することができる交流発電機である。従って、このオルタネータは、駆動系により生じる機械的エネルギーの一部を電気的エネルギーに変換できる。オルタネータにより変換された電気的エネルギーは、交流電流であり、例えばオルタネータから整流器へと伝えられる。整流器は、交流電流を、直流電流に変換することができる。整流器により変換された直流電流は、第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットに供給され得る。

[0146] また、オルタネータは、車両の制動系に更に接続されていてもよい。この態様では、オルタネータは、車両が制動された際に生じる機械的エネルギーを電気エネルギーとして回生することができる。このような回生エネルギー

は、整流器及び電池システムの通電用の端子を介して、第1の電池ユニット及び／又は第2の電池ユニットへと伝達され得る。

[0147] 次に、図面を参照しながら、実施形態に係る電池システムをより詳細に説明する。

[0148] 図7は、実施形態に係る一例の電池システムの電気回路図である。

[0149] 図7に示す電池システム200は、第1の電池ユニット201と、第1の電池ユニット201に電氣的に並列に接続された第2の電池ユニット202とを具備している。

[0150] 第1の電池ユニット201は、図1～図3を参照しながら説明した一例の非水電解質電池1を含む。第2の電池ユニット202は、図示しない鉛蓄電池を含む。

[0151] 電池システム200は、電池管理装置(BMU)203及び負荷としてのモーター204を更に含む。モーター204は、スイッチ205並びに配線207及び208を介して、第1の電池ユニット201に電氣的に接続されている。モーター204は、スイッチ206並びに配線207及び208を介して、第2の電池ユニット202に電氣的に接続されている。配線207及び208のそれぞれは、モーター204に接続するように構成された通電用端子(図示しない)を備えている。

[0152] 電池管理装置(BMU)203は、第1の電池ユニット201の充電状態及び／又は電圧に基づいて、スイッチ205の切り替えを行い、第1の電池ユニット201からモーター204への通電と遮断とを切り替えることができる。同様に、電池管理装置(BMU)203は、第2の電池ユニット202の充電状態及び／又は電圧に基づいて、スイッチ206の切り替えを行い、第2の電池ユニット202からモーター204への通電と遮断とを切り替えることができる。

[0153] 実施形態に係る電池システムは、実施形態に係る非水電解質電池を含む第1の電池ユニットを具備しているため、優れた寿命性能を示すことができる。

[0154] (実施例)

以下に実施例を説明する。

[0155] [実施例 1]

以下の手順により非水電解質電池を作製した。

[正極の作製]

正極活物質として、平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ であるリチウムコバルト複合酸化物（組成式： LiCoO_2 ）の粉末を準備した。導電助剤として、アセチレンブラックと、グラファイトとを準備した。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を準備した。リチウムコバルト複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及びPVdFを、それぞれ、85重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、溶媒としてのN-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られた正極スラリーを、塗工装置で、厚さが $20\ \mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 $1\ \text{m}^2$ 当りの乾燥後の重量が $85\ \text{g}/\text{m}^2$ になるよう調整した。この際、アルミニウム箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が $2.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、正極リードを形成した。かくして、複数の正極を作製した。

[0156] [負極の作製]

負極活物質として、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物（組成式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）の粉末を準備した。導電助剤として、アセチレンブラックと、グラファイトを準備した。バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を準備した。リチウムチタン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト及びPVdFを、それぞれ、85重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、N-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られ

た負極スラリーを、塗工装置で、厚さが $20\ \mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 $1\ \text{m}^2$ 当りの乾燥後の重量が $50\ \text{g}/\text{m}^2$ になるよう調整した。この際、アルミニウム箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、負極リードを形成した。かくして、複数の負極を作製した。

[0157] [比 p/n の測定]

作製した、正極及び負極のそれぞれの一部を用いて、上述の手順に則り単極容量を測定した。単位面積（ $1\ \text{cm}^2$ ）当りの正極と負極との容量比 p/n の値は 1.4 であった。

[0158] [電極群の作製]

厚さが $30\ \mu\text{m}$ である帯状の微多孔膜セパレータを準備した。次いで、このセパレータを九十九折にした。次いで、九十九折にしたセパレータの互いに対向する面によって規定された空間に、正極と負極とを交互に挿入し、積層体を得た。最後に、得られた積層体に対して巻き止めテープを貼り、電極群とした。電極群の放電容量が $3.0\ \text{Ah}$ となるように、電極面積及び積層数を調整した。

[0159] [電極群への正極集電タブ及び負極集電タブの接続]

正極集電タブと負極集電タブとをアルミニウムを用いて作製した。続いて、複数の正極の正極リードを1つにまとめて、正極集電タブに接続した。同様に、複数の負極の負極リードを1つにまとめて、負極集電タブに接続した。このようにして、正極集電タブ及び負極集電タブを、正極と負極とからの集電をそれぞれ簡便に行える様、電極群から互いに反対の向きに延出するように設置した。

[0160] [容器3の作製]

容器として、アルミニウム含有ラミネートフィルムを用いた。まず、アルミニウム含有ラミネートフィルムを上記電極群が納まる形状に成型した。こ

のように成形したアルミニウム含有ラミネートフィルムの容器内に、図1及び図2を参照しながら先に説明したように電極群を収納した。この際、図2を参照しながら説明したように、容器の1つの周縁部（図2では周縁部3b）において、樹脂フィルムの互いに向き合った部分の間に正極集電タブを挟み込んだ。同様に、図2にも示していないが、容器の他の1つ周縁部において、樹脂フィルムの互いに向き合った部分の間に負極集電タブを挟み込んだ。正極集電タブと樹脂フィルムとの間、及び、負極集電タブと樹脂フィルムとの間には、絶縁フィルムを配した。

[0161] 続いて、樹脂フィルムのうち周縁部において互いに対抗した部分を一部を残して熱融着して固定した。同時に、1つの周縁部において、樹脂フィルムの一部とこれに対向した絶縁フィルムとを熱融着して固定し、且つ正極集電タブとこれに対向した絶縁フィルムとを熱融着して固定した。同様に、1つの周縁部において、樹脂フィルムの一部とこれに対向した絶縁フィルムとを熱融着して固定し、且つ負極集電タブとこれに対向した絶縁フィルムとを熱融着して固定した。かくして注液前セルを作製した。

[0162] [非水電解質の調製]

非水電解質を以下の手順で調製した。

まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が、50重量%：40重量%：10重量%となるように混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量wは、非水電解質の重量に対して40重量%であった。

[0163] [非水電解質電池の作製]

調製した非水電解質を、電極群を収納した注液前セルの容器内に注液し、非水電解質電池を作製した。

[0164] [非水電解質電池の定格容量の測定]

得られた非水電解質電池を、25℃に保持された恒温槽内で、0.5Aの定電流で電圧が2.8Vになるまで充電した。次いで、非水電解質電池の2.8Vの電圧を、同じ恒温槽内で、3時間にわたって保持した。その後、非水電解質電池を、30分間にわたり、開回路状態で放置した。次いで、非水電解質電池を、0.5Aの定電流で電圧が2Vになるまで放電した。上記の充電－放置－放電のサイクルを3回繰り返した。3サイクル目の放電の際に得られた容量を、定格容量とした。実施例1の非水電解質電池1の定格容量は3.0Ahだった。その後、非水電解質電池を、定格容量に対して充電率50%まで充電した。

[0165] [評価]

実施例1の非水電解質電池のガス発生量及び容量維持率を、以下の手順により測定した。

[0166] (恒温貯蔵試験)

実施例1の非水電解質電池を、25℃に保持された恒温槽内で、0.5Aの定電流で電圧が2.8Vになるまで充電した。次いで、同じ恒温槽内で、非水電解質電池の2.8Vの電圧を3時間にわたって保持した。その後、非水電解質電池を、30分間にわたり、開回路状態で放置した。

[0167] 次いで、非水電解質電池の高さ及び幅の両方における中央部分の厚みを測定し、測定結果を基準厚みとした。ここで、非水電解質電池の厚さは、互いに直行する3つの方向における最も小さい寸法とする。実施例1の非水電解質電池の3方向における寸法は、それぞれ、100mm、120mm、及び5.5mmであった。

[0168] その後、非水電解質電池を、60℃に保持された恒温槽内に、1週間にわたって放置した。1週間経過後、非水電解質電池を、25℃に保持された恒温槽内に、3時間にわたって放置した。次いで、非水電解質電池を、0.5Aの定電流で電圧が2Vになるまで放電した。その後、非水電解質電池を、25℃に保持された恒温槽内で、0.5Aの定電流で電圧が2.8Vになるまで充電した。次いで、非水電解質電池の2.8Vの電圧を、同じ恒温槽内

で、3時間にわたって保持した。その後、非水電解質電池を、30分間にわたって、開回路状態で放置した。次いで、非水電解質電池を、0.5Aの定電流で電圧が2Vになるまで放電した。上記充電－放置－放電のサイクルを3回繰り返して行った。その後、非水電解質電池を、0.5Aの定電流で電圧が2.8Vになるまで充電した。次いで、非水電解質電池の2.8Vの電圧を、同じ恒温槽内で、3時間にわたって保持した。次いで、非水電解質電池を、60℃に保持された恒温槽内に、1週間にわたって放置した。以上の手順を5回繰り返した。

[0169] 以上の手順を5回繰り返した後、非水電解質電池に対し、上記充電－放置－放電の1サイクルを3回繰り返して行った。上記3サイクル目の放電時に得られた容量を、貯蔵後の容量とした。貯蔵後の容量を定格容量で除することで、容量維持率を算出した。

[0170] 次いで、非水電解質電池を、25℃に保持された恒温槽内で、0.5Aの定電流で電圧が2.8Vになるまで充電した。次いで、非水電解質電池の2.8Vの電圧を、同じ恒温槽内で、3時間にわたって保持した。その後、非水電解質電池を、30分間にわたって開回路状態で放置した。

[0171] その後、非水電解質電池の高さ及び幅の両方における中央部分の厚みを測定し、測定結果を貯蔵後厚みとした。貯蔵後厚みを基準厚みで除したものを、電池膨れ率とした。

[0172] [実施例2]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0173] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート、及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル：LiPF₆の混合比が45重量%：45重量%：10重量%となるように混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量wは、非水電解質の重量に対して45重量%であった

。

[0174] [実施例 3]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0175] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート、及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が 40 重量%：50 重量%：10 重量%となるように混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 50 重量%であった。

。

[0176] [実施例 4]

非水電解質の調製の際、溶媒として、プロピオン酸エチルの代わりにプロピオン酸メチルを用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0177] [実施例 5]

非水電解質の調製の際、溶媒として、プロピオン酸エチルの代わりにプロピオン酸プロピルを用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0178] [実施例 6]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が $75 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように調整した以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池の p/n 比は 1.25 であった。

[0179] [実施例 7]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が $98 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように調整した以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池の p/n 比は 1.6 であっ

た。

[0180] [実施例 8]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0181] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が 30 重量%：30 重量%：30 重量%：10 重量%となるように混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 30 重量%であった。

[0182] [実施例 9]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0183] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：ジエチルカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が 30 重量%：30 重量%：30 重量%：10 重量%となるように混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 30 重量%であった。

[0184] [実施例 10]

正極スラリーの塗布量を変更したこと及び以下の手順で調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0185] この例では、正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が $75 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように調整した。

[0186] 非水電解質は、以下のようにして調整した。まず、非水溶媒として、プロ

ピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：及びプロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が30重量%：40重量%：20重量%：10重量%となるように混合した。

[0187] 調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して、20重量%であった。また、この非水電解質電池の p/n 比は1.25であった。

[0188] [実施例11]

正極スラリーの塗布量を変更したこと及び以下の手順で調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0189] この例では、正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が 75 g/m^2 になるように調整した。

[0190] 非水電解質は、以下のようにして調製した。まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が30重量%：20重量%：40重量%：10重量%となるよう混合した。

[0191] 調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して、40重量%であった。また、この例の非水電解質電池の p/n 比は1.25であった。

[0192] [実施例12]

正極スラリーの塗布量を変更したこと及び以下の手順で調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0193] この例では、正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2

当りの乾燥後の重量が 98 g/m^2 になるように調整した。

[0194] 非水電解質は、以下のようにして調製した。非水溶媒として、エチレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、エチレンカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が50重量%：40重量%：10重量%となるよう混合した。

[0195] 調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して、40重量%であった。また、この例の非水電解質電池の p/n 比は1.6であった。

[0196] [実施例13]

以下の手順で作製した正極を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0197] 正極活物質として、平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ であるリチウムコバルト複合酸化物（組成式： LiCoO_2 ）の粉末と、平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ）の粉末とを準備した。導電助剤として、アセチレンブラックとグラファイトとを準備した。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を準備した。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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及び PVdF を、それぞれ、45重量%、40重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、 N -メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られた正極スラリーを、塗工装置で、厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が 80 g/m^2 になるよう調整した。この際、アルミニウム箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が 2.8 g/cm^3 となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、正極リードを

形成した。

この例の非水電解質電池の p / n 比は、1.4 であった。

[0198] [実施例 14]

以下の手順で作製した正極を用いたこと以外は実施例 13 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0199] 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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及び PVdF を、それぞれ、10 重量%、75 重量%、5.0 重量%、5.0 重量%及び 5.0 重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、N-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 1 m²当りの乾燥後の重量が 75 g / m²になるよう調整した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が 2.7 g / cm³となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、正極リードを形成した。

この例の非水電解質電池の p / n 比は、1.4 であった。

[0200] [比較例 1]

以下の手順で作製した正極を用いたこと以外は実施例 3 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0201] 正極活物質として、平均粒子径が 8 μm であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ）の粉末を準備した。導電助剤として、アセチレンブラックとグラファイトとを準備した。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を準備した。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及び PVdF を、それぞれ、85 重量%、5.0 重量%、5.0 重量%及び 5.0 重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、N-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られた正極スラリーを、塗工装置で、厚さが 20 μm であるアルミニウム箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 1 m²当りの乾燥後の重量

が $80 \text{ g} / \text{m}^2$ になるよう調整した。この際、アルミニウム箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が $2.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、正極リードを形成した。

この例の非水電解質電池の p / n 比は、1.4 であった。

[0202] [比較例 2]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0203] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が、26 重量%：64 重量%：10 重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 64 重量%であった。

[0204] [比較例 3]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0205] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル； LiPF_6 の混合比が、75 重量%：15 重量%：10 重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して 15 重量%であった。

[0206] [比較例 4]

以下の手順で作製した負極を用いたこと以外は実施例 3 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0207] 負極活物質として、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ である天然黒鉛の粉末を準備し

た。導電助剤として、アセチレンブラックを準備した。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を準備した。黒鉛粉末、アセチレンブラック及びPVdFを、それぞれ、90重量%、5重量%、5重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、N-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られた負極スラリーを、塗工装置で、厚さが10 μ mである銅箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層1m²当りの乾燥後の重量が25g/m²になるよう調整した。この際、銅箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が1.9g/cm³となるように圧延した。次いで、銅箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、負極リードを形成した。

[0208] この例の非水電解質電池のp/n比は、1.4であった。

[0209] [比較例5]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層1m²当りの乾燥後の重量が65g/m²になるように調整した以外は実施例3と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池のp/n比は1.1であった。

[0210] [比較例6]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層1m²当りの乾燥後の重量が111g/m²になるように調整した以外は実施例3と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池のp/n比は1.8であった。

[0211] [比較例7]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0212] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及びエチルメチルカーボネートを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボ

ネート：LiPF₆の混合比が30重量%：60重量%：10重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量wは、非水電解質の重量に対して0重量%であった。

[0213] [比較例8]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0214] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及び酢酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：酢酸エチル：LiPF₆の混合比が30重量%：60重量%：10重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量wは、非水電解質の重量に対して0重量%であった。

[0215] [比較例9]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0216] まず、非水溶媒として、エチレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を準備した。これらを、エチレンカーボネート：プロピオン酸エチル：LiPF₆の混合比が30重量%：60重量%：10重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量wは、非水電解質の重量に対して60重量%であった。

[0217] [比較例10]

正極スラリーの塗布量を変更したこと及び以下の手順で調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0218] この例では、正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層1m²当りの乾燥後の重量が98g/m²になるように調整した。

[0219] 非水電解質は、以下のようにして調製した。非水溶媒として、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が30重量%：40重量%：20重量%：10重量%となるよう混合した。

[0220] 調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して、20重量%であった。また、この例の非水電解質電池の p/n 比は1.6であった。

[0221] [比較例11]

以下のようにして調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例13と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0222] まず、非水溶媒として、プロピレンカーボネート及びプロピオン酸エチルを準備した。また、電解質として、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を準備した。これらを、プロピレンカーボネート：プロピオン酸エチル： LiPF_6 の混合比が30重量%：60重量%：10重量%となるよう混合した。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して60重量%であった。

[0223] [比較例12]

以下の手順で非水電解質電池を作製した。

[0224] [正極の作製]

正極活物質として、平均粒子径が $8 \mu\text{m}$ であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (組成式： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) の粉末を準備した。導電助剤として、アセチレンブラックを準備した。バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を準備した。リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、アセチレンブラック、及びPVdFを、それぞれ、90重量%、5重量%及び5重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、溶媒としてのN-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調

製した。攪拌後に得られた正極スラリーを、塗工装置で、厚さが $20\ \mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 $1\ \text{m}^2$ 当りの乾燥後の重量が $80\ \text{g}/\text{m}^2$ になるよう調整した。この際、アルミニウム箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が $2.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延した。次いで、アルミニウム箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、正極リードを形成した。かくして、複数の正極を作製した。

[0225] [負極の作製]

負極活物質として、スピネル型のリチウムチタン複合酸化物（組成式： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）の粉末を準備した。導電助剤として、アセチレンブラックを準備した。バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を準備した。リチウムチタン複合酸化物、アセチレンブラック及びPVdFを、それぞれ、85重量%、5重量%及び10重量%の割合となるように混合した。得られた混合物を、N-メチルピロリドンに添加して攪拌し、スラリーを調製した。攪拌後に得られた負極スラリーを、塗工装置で、厚さが $10\ \mu\text{m}$ である銅箔の両面に塗布した。塗布量は、片面に塗布した活物質含有層 $1\ \text{m}^2$ 当りの乾燥後の重量が $50\ \text{g}/\text{m}^2$ になるよう調整した。この際、銅箔に、スラリーを塗布しない部分を残した。得られた塗膜を、乾燥させたのち、ロールプレス機で電極密度（集電体含まず）が $2.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように圧延した。次いで、銅箔のうちスラリーを塗布しなかった部分を型抜きし、負極リードを形成した。かくして、複数の負極を作製した。

[0226] [注液前セルの作製]

以上のようにして作製した正極及び負極を用いたこと以外は実施例1と同様の手順により、注液前セルを作製した。

[0227] [非水電解質の調製]

非水電解質を以下の手順で調製した。

まず、プロピレンカーボネート及び酢酸エチルを1：3の体積比で混合し

、非水溶媒としての混合溶媒を得た。この混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を、 $1 \text{ mol} / \text{dm}^3 (= 1 \text{ mol} / \text{L})$ に相当する量で溶解させた。かくして、非水電解質を調製した。調製した非水電解質におけるプロピレンカーボネート：酢酸エチル： LiPF_6 の重量比は、およそ、28：60：12であった。また、調製した非水電解質におけるプロピオン酸エチルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して0重量%であった。

[0228] [非水電解質電池の作製]

以上のようにして調製した非水電解質を、電極群を収納した注液前セルの容器内に注液し、非水電解質電池を作製した。

[0229] この例の非水電解質電池の容量比 p/n の値は、1.4であった。

[0230] 以下の表1及び表2に、実施例1～14、並びに比較例1～12についての、正極活物質、負極活物質、比 p/n の値、非水電解質の組成、プロピオン酸エステルの含有量 w 、及び比 $w/(p/n)$ の値をそれぞれ示す。

[0231]

[表1]

	正極活物質	負極活物質	p/n	非水電解質の組成(重量比)	プロピオン酸 エステルの 含有量 w (wt.%)	w/(p/n)
実施例 1	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 2	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =45/45/10	45	32
実施例 3	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =40/50/10	50	36
実施例 4	LCO	LTO	1.4	PC/MP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 5	LCO	LTO	1.4	PC/PP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 6	LCO	LTO	1.25	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	32
実施例 7	LCO	LTO	1.6	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	25
実施例 8	LCO	LTO	1.4	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/30/30/10	30	21
実施例 9	LCO	LTO	1.4	PC/DEC/EP/LiPF ₆ =30/30/30/10	30	21
実施例 10	LCO	LTO	1.25	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/40/20/10	20	16
実施例 11	LCO	LTO	1.25	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/20/40/10	40	32
実施例 12	LCO	LTO	1.6	EC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	25
実施例 13	LCO+NCM (53:47)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 14	LCO+NCM (12:88)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29

[0232]

[表2]

	正極活物質	負極活物質	p/n	非水電解質の組成(重量比)	プロピオン酸 エステルの 含有量 w (wt.%)	w/(p/n)
比較例 1	NCM	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =40/50/10	50	36
比較例 2	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =26/64/10	64	46
比較例 3	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =75/15/10	15	11
比較例 4	LCO	C	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =40/50/10	50	36
比較例 5	LCO	LTO	1.1	PC/EP/LiPF ₆ =40/50/10	50	45
比較例 6	LCO	LTO	1.8	PC/EP/LiPF ₆ =40/50/10	50	28
比較例 7	LCO	LTO	1.4	PC/EMC/LiPF ₆ =30/60/10	0	0
比較例 8	LCO	LTO	1.4	PC/EA/LiPF ₆ =30/60/10	0	0
比較例 9	LCO	LTO	1.4	EC/EP/LiPF ₆ =30/60/10	60	43
比較例 10	LCO	LTO	1.6	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/40/20/10	20	13
比較例 11	LCO+NCM	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =30/60/10	60	43
比較例 12	NCM111	LTO	1.4	PC/EA/LiPF ₆ =約 28/60/12 (PC/EAの体積比:1/3) (LiPF ₆ の溶解量:1.0mol/dm ³)	0	0

[0233] なお、表1及び表2における各略語は、以下を示す。

LCO：リチウムコバルト複合酸化物（組成式： $LiCoO_2$ ）；LTO：

スピネル型のリチウムチタン複合酸化物（組成式： $Li_4Ti_5O_{12}$ ）；NCM

：リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $LiNi_{0.5}Co_{0.3}$

${}_{5}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$) ; NCM111 : リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物
 (組成式 : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) ; PC : プロピレンカーボネート ; E
 P : プロピオン酸エチル ; MP : プロピオン酸メチル ; EMC : エチルメチ
 ルカーボネート ; DEC : ジエチルカーボネート ; EC : エチレンカーボネ
 ート ; EA : 酢酸エチル。

[0234] [評価]

実施例 2 ~ 14、並びに比較例 1 ~ 12 の非水電解質電池を、実施例 1 に
 対して行ったのと同様の手順で、評価試験に供した。その結果を以下の表 3
 に示す。

[0235] [表3]

	容量維持率 (%)	電池膨れ率 (倍)
実施例 1	89	1.2
実施例 2	84	1.4
実施例 3	82	1.5
実施例 4	86	1.4
実施例 5	85	1.4
実施例 6	89	1.5
実施例 7	86	1.2
実施例 8	90	1.3
実施例 9	93	1.2
実施例 10	88	1.3
実施例 11	84	1.4
実施例 12	82	1.5
実施例 13	94	1.2
実施例 14	90	1.5
比較例 1	75	2.0
比較例 2	73	2.2
比較例 3	67	1.7
比較例 4	30	1.8
比較例 5	77	2.5
比較例 6	48	1.8
比較例 7	66	2.5
比較例 8	59	2.9
比較例 9	70	1.9
比較例 10	80	1.7
比較例 11	75	2.0
比較例 12	71	2.4

[0236] 表 3 に示した結果から、実施例 1 ~ 14 の非水電解質電池は、比較例 1 ~
 12 の非水電解質電池よりも優れた容量維持率を示すことができたと共に、

ガス発生を抑制できたことが分かる。

[0237] 一方、比較例1の非水電解質電池は、正極がリチウムコバルト複合酸化物を含んでいなかった。そのため、比較例1の電池は、プロピオン酸エステルの分解生成物と正極との相互作用が無く、ガス発生を十分に抑制できなかつたと考えられる。また、比較例1の電池は、プロピオン酸エステルの分解生成物が正極の劣化を促進したため、乏しい容量維持率を示したと考えられる。

[0238] 比較例2の非水電解質電池は、プロピオン酸エステルの含有量 w が64重量%であり、比 $w / (p / n)$ が46であった。そのため、比較例2の電池では、ガス発生を十分に抑制できなかつたと考えられる。また、比較例2の電池では、非水電解質中の電解質からの Li イオンの解離が促進せず、そのため抵抗が上昇したと考えられる。その結果、比較例2の電池は、充電及び放電の繰り返しによる負荷が大きくなり、乏しい容量維持率を示したと考えられる。

[0239] 比較例3の非水電解質電池は、プロピオン酸エステルの含有量 w が15重量%であり、比 $w / (p / n)$ が11であった。また、比較例7、8及び12の非水電解質電池は、非水電解質がプロピオン酸エステルを含まなかつた。これらの比較例の電池では、ガス発生を十分に抑えることができたかつたと考えられる。その結果が、比較例3、7、8及び12の電池の乏しい容量維持率及びガス発生量の増加に結び付いたと考えられる。

[0240] 比較例4の非水電解質電池は、負極活物質がリチウムチタン複合酸化物ではなく、炭素であった。そして、比 p / n の値が1.4であった。そのため、比較例4の非水電解質電池では、炭素を含んだ活物質を含む負極の容量が正極の容量に対して小さく、充放電により負極が劣化したと考えられる。その結果が、比較例4の電池の乏しい容量維持率及びガス発生量の増加に結び付いたと考えられる。

[0241] 比較例5、9及び11では、比 $w / (p + n)$ の値が40を超えていた。これらの比較例の非水電解質電池は、プロピオン酸エステルの量に対して比

p/n が小さ過ぎたと考えられる。そのため、これらの比較例の電池では、プロピオン酸エステルの酸化分解が過度に引き起こされ、ガスの発生量が増加したと考えられる。そして、これらの比較例の電池では、ガス発生量の増加により、電池の劣化が促進されたと考えられる。

[0242] 比較例6の非水電解質電池は、比 p/n の値が1.8であった。比較例6の電池では、正極容量 p が負極容量 n に対して過剰であり過ぎたと考えられる。そのため、比較例8の電池は、充電及び放電の繰り返しによる負荷が大きく、乏しい容量維持率を示したと考えられる。また、比較例8の電池は、電解液中に酢酸エステルを含んでいた。結果、酢酸エステルの分解生成物をリチウムコバルト複合酸化物が更にガス成分に分解したため、ガス発生を十分に抑えることができなかつたと考えられる。

[0243] 比較例10では、比 $w/(p+n)$ の値が1.3であった。比較例10の電池では、ガス発生を十分に抑えることができなかつたと考えられる。その結果が、比較例10の電池の乏しい容量維持率及びガス発生量の増加に結び付いたと考えられる。

[0244] [実施例15]

以下の点以外は実施例13と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

正極スラリーの調製の際、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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及びPVdFを、それぞれ、3重量%、82重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。

また、正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層1m²当りの乾燥後の重量が70g/m²になるよう調整した。

[0245] [実施例16]

以下の点以外は実施例13と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

正極スラリーの調製の際、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物として、平均粒子径が8 μ mであるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ）の粉末を準備した。また、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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及びPVdFを、それぞれ、45重量%、40重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。

[0246] [実施例17]

以下の点以外は実施例13と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

正極スラリーの調製の際、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物として、平均粒子径が8 μ mであるリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ）の粉末を準備した。また、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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及びPVdFを、それぞれ、45重量%、40重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。

[0247] [実施例18]

以下の点以外は実施例13と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

正極スラリーの調製の際、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物として、平均粒子径が8 μ mであるリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ）の粉末を準備した。また、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マンガン複合酸化物、アセチレンブラック、グラファイト、及びPVdFを、それぞれ、45重量%、40重量%、5.0重量%、5.0重量%及び5.0重量%の割合となるように混合した。

[0248] [実施例19～23]

以下の表4に示す組成比となるように調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、各非水電解質電池を作製した。

[0249] [実施例24]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層1 m^2 当りの乾燥後の重量が78g/ m^2 になるように調整した以外は実施例1と同様の手順で、

非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池の p/n 比は 1.3 であった。

[0250] [実施例 25]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が 88 g/m^2 になるように調整した以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池の p/n 比は 1.47 であった。

[0251] [実施例 26]

以下の手順で調製した非水電解質を用いたこと以外は実施例 7 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

実施例 7 で準備したそれらと同様の非水溶媒及び電解質を準備した。次に、準備した非水溶媒及び電解質を用いて、以下の表 4 に示す組成比となるように、非水電解質を調製した。

[0252] [実施例 27]

正極スラリーの塗布量を、片面に塗布した活物質含有層 1 m^2 当りの乾燥後の重量が 88 g/m^2 になるように調整した以外は実施例 10 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。この非水電解質電池の p/n 比は 1.47 であった。

[0253] [実施例 28]

実施例 10 で用いた非水電解質と同様の非水電解質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、非水電解質電池を作製した。

[0254] 以下の表 4 に、実施例 15～28 についての、正極活物質、負極活物質、比 p/n の値、非水電解質の組成、プロピオン酸エステルの含有量 w 、及び比 $w/(p/n)$ の値をそれぞれ示す。

[0255]

[表4]

	正極活物質	負極活物質	p/n	非水電解質の組成(重量比)	プロピオン酸 エステルの 含有量 w (wt.%)	w/(p/n)
実施例 15	LCO+NCM (3.5:96.5)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 16	LCO+NCM (53:47)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 17	LCO+NCM (53:47)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 18	LCO+NCM (53:47)	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	29
実施例 19	LCO	LTO	1.4	PC/EC/EP/LiPF ₆ =5/45/40/10	40	29
実施例 20	LCO	LTO	1.4	PC/EC/EP/LiPF ₆ =20/30/40/10	40	29
実施例 21	LCO	LTO	1.4	PC/EC/EP/LiPF ₆ =25/25/40/10	40	29
実施例 22	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =55/35/10	35	25
実施例 23	LCO	LTO	1.4	PC/EP/LiPF ₆ =60/30/10	30	21
実施例 24	LCO	LTO	1.3	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	31
実施例 25	LCO	LTO	1.47	PC/EP/LiPF ₆ =50/40/10	40	27
実施例 26	LCO	LTO	1.6	PC/EP/LiPF ₆ =27/63/10	63	39
実施例 27	LCO	LTO	1.47	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/40/20/10	20	13.6
実施例 28	LCO	LTO	1.4	PC/EMC/EP/LiPF ₆ =30/40/20/10	20	14

[0256] なお、表4の正極活物質の欄に記載した「NCM」は、実施例15については「リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ）」を示し、実施例16については「リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ）」を示し、実施

例 17 については「リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ）」を示し、実施例 18 については「リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（組成式： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ）」を示している。その他の略称は、表 1 及び表 2 で用いた略称とそれぞれ同じである。

[0257] [評価]

実施例 15～28 の非水電解質電池を、実施例 1 に対して行ったのと同様の手順で、評価試験に供した。その結果を以下の表 5 に示す。

[0258] [表5]

	容量維持率 (%)	電池膨れ率 (倍)
実施例 15	93	1.3
実施例 16	86	1.4
実施例 17	95	1.4
実施例 18	84	1.5
実施例 19	84	1.5
実施例 20	90	1.3
実施例 21	87	1.4
実施例 22	85	1.4
実施例 23	93	1.4
実施例 24	92	1.2
実施例 25	84	1.2
実施例 26	82	1.3
実施例 27	84	1.4
実施例 28	93	1.3

[0259] 表 3 及び表 5 に示した結果から、実施例 15～28 の非水電解質電池は、実施例 1～14 の非水電解質電池と同様に、比較例 1～12 の非水電解質電池よりも優れた容量維持率を示すことができたと共に、ガス発生を抑制できたことが分かる。

[0260] また、表 1、表 3、表 4 及び表 5 に示した結果から、正極がリチウムコバルト複合酸化物と、リチウムコバルト複合酸化物以外の正極活物質とを含んでいる実施例 13～18 の非水電解質電池は、正極が正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物のみを含む実施例 1 の非水電解質電池と同様に、優れた容量維持率を示すことができたと共に、ガス発生を抑制できたことが分かる。一方、先に説明したように、正極がリチウムコバルト複合酸化物を含

んでいなかった比較例1の非水電解質電池は、容量維持率が乏しく、ガス発生を抑制することもできなかった。

[0261] 表1及び表3に示した結果から、非水電解質がプロピレンカーボネートを含んでいた実施例7の非水電解質電池は、非水電解質がプロピレンカーボネートの代わりにエチレンカーボネートを含んでいた点で実施例7と異なる実施例12の非水電解質電池よりも優れた容量維持率を示すことができたと共に、ガス発生を抑制できたことが分かる。また、表4及び5に示した結果から、プロピレンカーボネートの含有量が互いに異なる実施例19～23は、同様に、優れた容量維持率を示すことができたことが分かる。

[0262] [OCVの測定]

各非水電解質電池の開回路電圧OCV [V] を、以下の手順に従って測定した。以下の手順の説明においては、各非水電解質電池を「電池」と呼ぶ。

まず、電池を、25℃の環境下において、電池電圧が1.5Vに達するまで、1Cレートで放電した。次いで、電池を10分間放置した。次いで、電池を、電池電圧が2.6Vに達するまで、1Cレートの定電流で充電した。次いで、電池を、2.6Vの定電圧で充電した。計測している電流値が0.1Cを下回った時点で、充電を停止した。定電流充電の開始から定電圧充電の停止までの合計充電容量 C_{total} [Ah] を記録した。定電圧充電停止後、電池を10分間放置した。次いで、電池を、先に記録した合計充電容量 C_{total} の50%が放電されるまで、1Cレートの定電流で放電した。放電停止後、電池を3時間放置した。次いで、電池の正極と負極との端子間電圧を測定した。測定した端子間電圧を、電池の開回路電圧OCV [V] とした。各非水電解質電池のOCVの値を、以下の表6にしめす。

[0263]

[表6]

	OCV (V)
実施例 1	2.30
実施例 2	2.30
実施例 3	2.30
実施例 4	2.30
実施例 5	2.30
実施例 6	2.35
実施例 7	2.25
実施例 8	2.25
実施例 9	2.30
実施例 10	2.35
実施例 11	2.35
実施例 12	2.25
実施例 13	2.22
実施例 14	2.17
実施例 15	2.15
実施例 16	2.19
実施例 17	2.20
実施例 18	2.18
実施例 19	2.30
実施例 20	2.30
実施例 21	2.30
実施例 22	2.30
実施例 23	2.30
実施例 24	2.33
実施例 25	2.28
実施例 26	2.25
実施例 27	2.28
実施例 28	2.30
比較例 1	2.30
比較例 2	2.30
比較例 3	2.30
比較例 4	3.40
比較例 5	2.42
比較例 6	2.12
比較例 7	2.30
比較例 8	2.30
比較例 9	2.30
比較例 10	2.15
比較例 11	2.30
比較例 12	2.30

[0264] 表6に示した結果から、実施例1～28の非水電解質電池の各々は、容量比 p/n が1.1であった比較例5のそれよりも低いOCVを示すことができたことが分かる。そして、表6に示した結果と、表3及び5に示した結果とから、実施例1～28の非水電解質電池は、比較例5のそれよりも低いO

CVを示しながらも、優れた容量維持率を示すことができたと共に、ガス発生を抑制することができたことが分かる。

[0265] 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、正極と、負極と、非水電解質とを具備する。正極は、リチウムコバルト複合酸化物を含む。負極は、リチウムチタン複合酸化物を含む。正極及び負極は、容量比 p/n が式 (1) : $1.25 \leq p/n \leq 1.6$ を満たす。非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含む。非水電解質における少なくとも1種のプロピオン酸エステルの含有量 w は、非水電解質の重量に対して20重量%以上64重量%未満である。この非水電解質電池は、式 (2) : $13 < w / (p/n) \leq 40$ を満たす。この非水電解質電池は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルの分解生成物とリチウムコバルト複合酸化物との相互作用により、充電及び放電中のガス発生を抑制することができる。その結果、この非水電解質電池は、優れた寿命性能を示すことができる。

[0266] 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。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムコバルト複合酸化物を含んだ正極と、
リチウムチタン複合酸化物を含んだ負極と、
非水電解質と
を具備し、
前記正極及び前記負極は、式(1)： $2.5 \leq p/n \leq 1.6$ を
満たし、ここで、 p は前記正極の容量[mAh/cm²]であり、 n
は前記負極の容量[mAh/cm²]であり、
前記非水電解質は、少なくとも1種のプロピオン酸エステルを含み、
前記非水電解質における前記少なくとも1種のプロピオン酸エステ
ルの含有量 w は、前記非水電解質の重量に対して20重量%以上64
重量%未満であり、
式(2)： $1.3 < w/(p/n) \leq 4.0$ を満たす非水電解質電池。
- [請求項2] 前記少なくとも1種のプロピオン酸エステルは、プロピオン酸メチ
ル及びプロピオン酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種
を含む請求項1に記載の非水電解質電池。
- [請求項3] 前記正極が、一般式 $Li_{1-x}Ni_{1-a-b-c}Co_aMn_bM1_cO_2$ で表される組
成を有するニッケルコバルトマンガン複合酸化物を更に含み、
前記一般式において、 $M1$ は、 Mg 、 Al 、 Si 、 Ti 、 Zn 、 Zr 、 Ca 、 W 、 Nb 及び Sn からなる群より選択される少なくとも1
種であり、各添字は、 $-0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 0.4$ 、 $0 <$
 $b < 0.5$ 、 $0 \leq c < 0.1$ の範囲内にある請求項1又は2に記載の
非水電解質電池。
- [請求項4] 前記添字 a が、 $0.25 < a < 0.4$ の範囲内にある請求項3に記
載の非水電解質電池。
- [請求項5] 前記正極は、正極活物質を含み、前記正極活物質は、前記リチウム
コバルト複合酸化物を含み、
前記リチウムコバルト複合酸化物の重量が、前記正極活物質の重量

に対して、5重量%以上100重量%以下である請求項1又は2に記載の非水電解質電池。

[請求項6] 前記リチウムコバルト複合酸化物の重量が、前記正極活物質の重量に対して、10重量%以上100重量%以下である請求項5に記載の非水電解質電池。

[請求項7] 前記非水電解質がプロピレンカーボネートを含む請求項1～6の何れか1項に記載の非水電解質電池。

[請求項8] 前記非水電解質における前記プロピレンカーボネートの含有量は、前記非水電解質の重量に対して20重量%以上60重量%未満である請求項7に記載の非水電解質電池。

[請求項9] 前記非水電解質における前記プロピレンカーボネートの含有量は、前記非水電解質の重量に対して20重量%以上40重量%未満である請求項8に記載の非水電解質電池。

[請求項10] 前記リチウムコバルト複合酸化物は、 $Li_{x1}CoO_2$ の一般式で表される組成を有するコバルト酸リチウムを含み、前記一般式において $0 < x1 \leq 1$ である請求項1～9の何れか1項に記載の非水電解質電池。

[請求項11] 前記リチウムチタン複合酸化物は、スピネル型の結晶構造を有し且つ $Li_{4+y}Ti_5O_{12}$ の一般式を有するチタン酸リチウムを含み、前記一般式において $0 \leq y \leq 3$ である請求項1～10の何れか1項に記載の非水電解質電池。

[請求項12] 前記正極及び前記負極は、 $1.3 \leq p/n < 1.5$ を満たす請求項1～11の何れか1項に記載の非水電解質電池。

[請求項13] 前記正極及び前記負極は、 $1.3 \leq p/n < 1.45$ を満たす請求項1～12の何れか1項に記載の非水電解質電池。

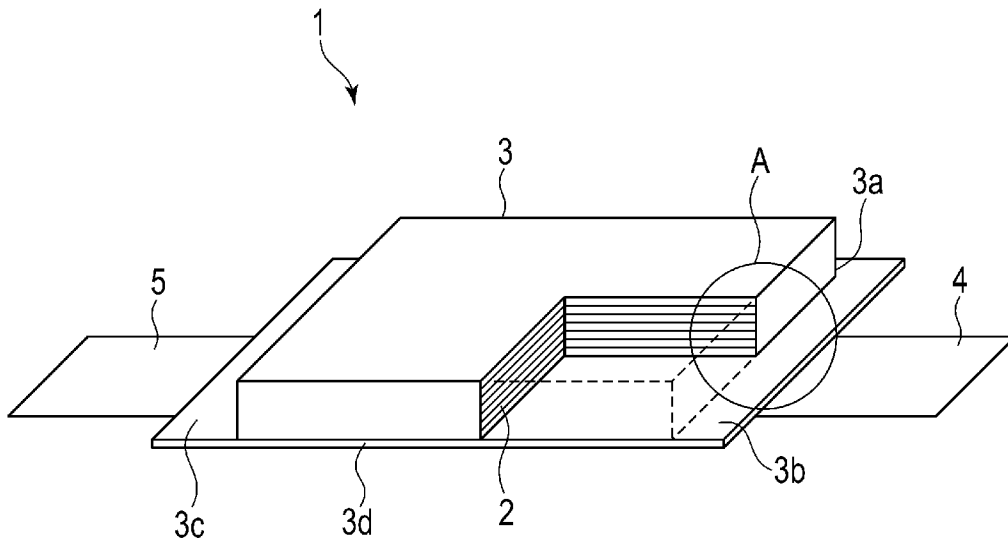
[請求項14] 請求項1～13の何れか1項に記載の非水電解質電池を具備する電池パック。

[請求項15] 請求項1～13の何れか1項に記載の非水電解質電池を含む第1の

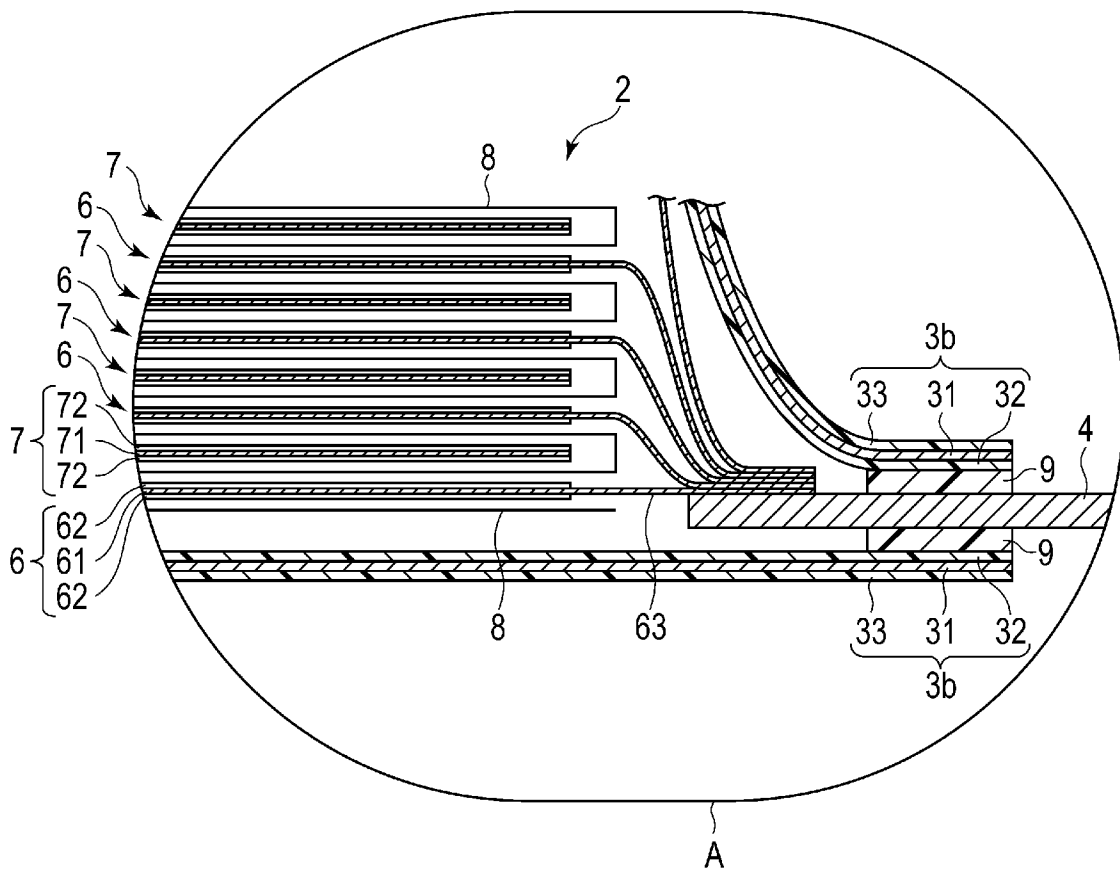
電池ユニットと、

前記第 1 の電池ユニットに電氣的に並列に接続され且つ鉛蓄電池を含む第 2 の電池ユニットとを具備する電池システム。

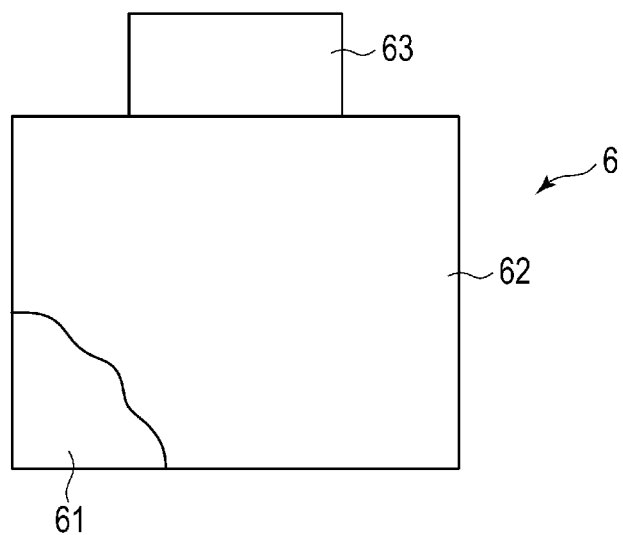
[図1]



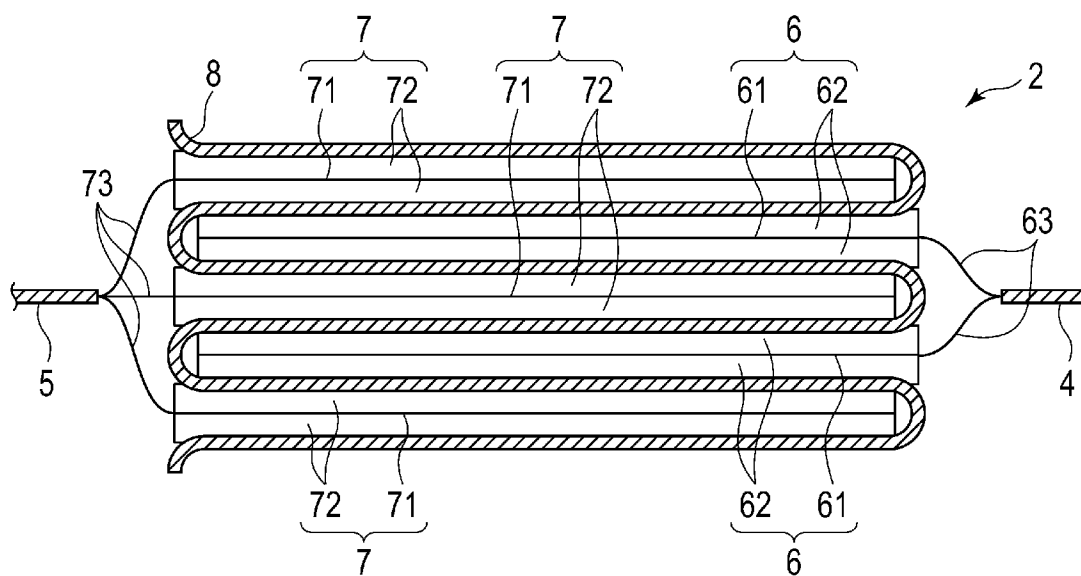
[図2]



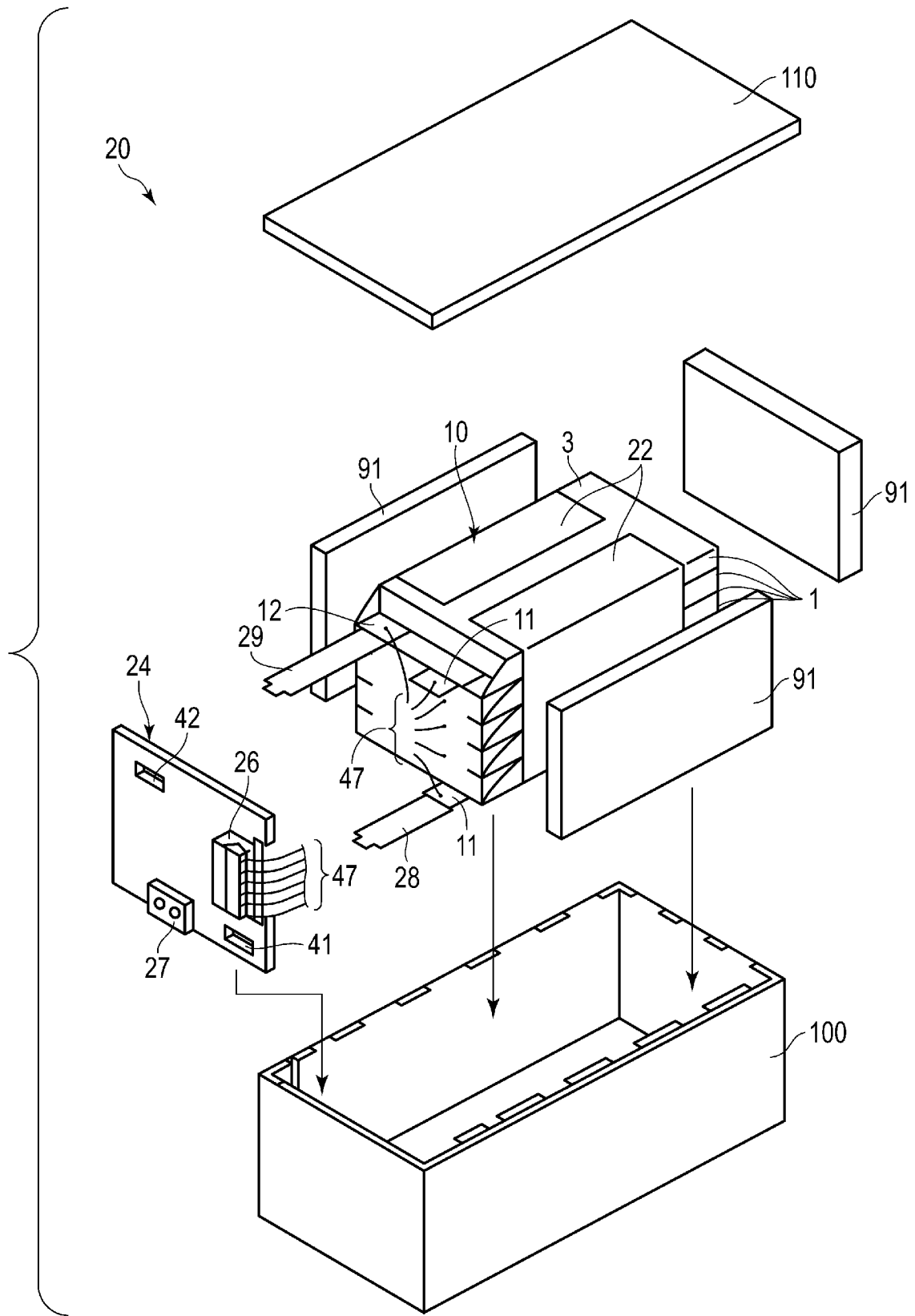
[図3]



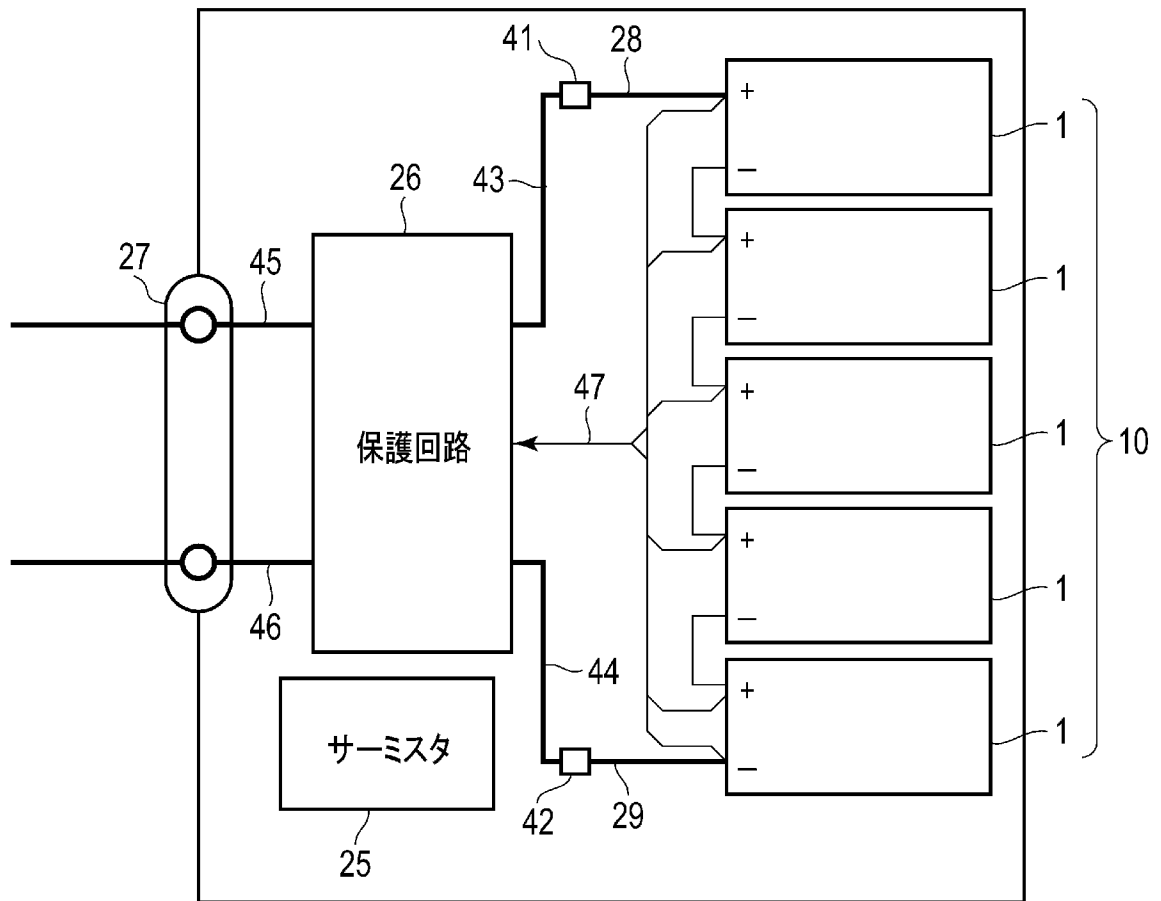
[図4]



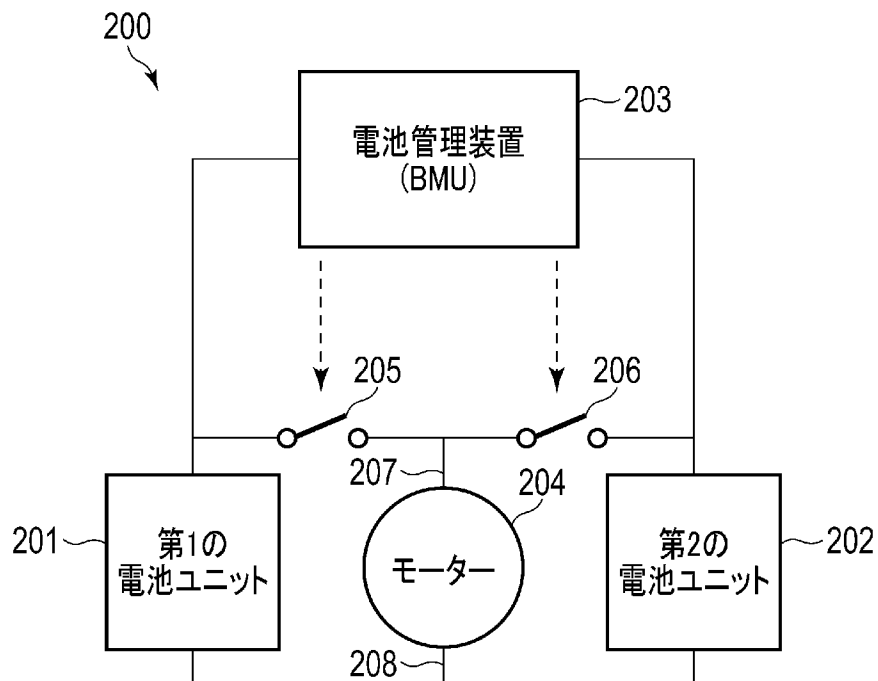
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M10/0525(2010.01) i, H01M4/505(2010.01) i, H01M4/525(2010.01) i,
 H01M10/0569(2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. H01M10/05-10/0587

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/175148 A1 (KANEKA CORP.) 03 November 2016, paragraphs [0055], [0092], [0121] & CN 107431240 A	1-15
A	JP 2002-151154 A (TOYOTA CENTRAL RESEARCH AND DEVELOPMENT LABORATORIES, INC.) 24 May 2002, claim 1, paragraph [0007] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-297422 A (SONY CORP.) 17 October 2003, claims & US 2004/0018432 A1, claims & CN 1450684 A & KR 10-2003-0079734 A	1-15
A	JP 2009-301954 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 24 December 2009, claims (Family: none)	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search 22 May 2018 (22.05.2018)	Date of mailing of the international search report 05 June 2018 (05.06.2018)
---	---

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/0525(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/05-10/0587			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CPlus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	WO 2016/175148 A1（株式会社カネカ）2016.11.03, [0055]、[0092]、[0121] & CN 107431240 A	1-15	
A	JP 2002-151154 A（株式会社豊田中央研究所）2002.05.24, 請求項1、[0007]（ファミリーなし）	1-15	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22.05.2018		国際調査報告の発送日 05.06.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 立木 林	4 X 4660
		電話番号 03-3581-1101 内線	3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-297422 A (ソニー株式会社) 2003. 10. 17, 特許請求の範囲 & US 2004/0018432 A1, Claims & CN 1450684 A & KR 10-2003-0079734 A	1-15
A	JP 2009-301954 A (三菱化学株式会社) 2009. 12. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15