



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105706276 B

(45)授权公告日 2019.04.09

(21)申请号 201480061145.0

(22)申请日 2014.11.04

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105706276 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据  
2013-231195 2013.11.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/079181 2014.11.04

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/068680 JA 2015.05.14

(73)专利权人 株式会社村田制作所  
地址 日本京都府

(72)发明人 板谷昌治

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 俞丹

(51)Int.Cl.  
H01M 4/13(2006.01)  
H01G 11/08(2006.01)  
H01M 4/485(2006.01)  
H01M 10/0525(2006.01)  
H01M 10/0566(2006.01)

(56)对比文件  
JP 2009199793 A,2009.09.03,  
JP 2009199793 A,2009.09.03,  
CN 101449419 A,2009.06.03,  
CN 1753240 A,2006.03.29,  
CN 102290562 A,2011.12.21,

审查员 路婷婷

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的蓄电电路

(57)摘要

本发明提供一种高温环境下的可靠性较高且因低电阻化而具有优异的充放电率特性的非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的蓄电电路。该非水电解质充电电池将在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极、在负极集电体上形成负极活性物质层而成的负极、设置成夹在正极与负极之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料内,该非水电解质充电电池中,正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物,负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构锂钛氧化物,负极活性物质层的厚度在20.0 μm以上、33.4 μm以下,并且正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的比率满足下式(1)的条件:0.59≤(正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)≤1.50……

(1)。

1. 一种非水电解质充电电池，

该非水电解质充电电池中，在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极、在负极集电体上形成负极活性物质层而成的负极、设置成夹在所述正极与所述负极之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料中，其特征在于，

所述正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物，

所述负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物，

所述正极的容量大于所述负极的容量，

所述负极活性物质层的厚度在 $20.0\mu\text{m}$ 以上， $27.8\mu\text{m}$ 以下，并且

所述正极活性物质层的厚度与所述负极活性物质层的厚度的比率满足下式(1)的条件：

$$0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.50 \cdots \cdots (1)。$$

2. 一种非水电解质充电电池，

该非水电解质充电电池中，在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极、在负极集电体上形成负极活性物质层而成的负极、设置成夹在所述正极与所述负极之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料中，其特征在于，

所述正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物，

所述负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物，

所述正极的容量大于所述负极的容量，

所述负极活性物质层的厚度在 $25.0\mu\text{m}$ 以上， $27.8\mu\text{m}$ 以下，并且

所述正极活性物质层的厚度与所述负极活性物质层的厚度的比率满足下式(2)的条件：

$$0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14 \cdots \cdots (2)。$$

3. 一种蓄电电路，其特征在于，

并联连接有权利要求1或2所述的非水电解质充电电池、以及双电层电容器。

## 非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的蓄电电路

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的蓄电电路, 详细而言, 涉及一种具有将正极层、负极层、设置成夹在上述正极层与上述负极层之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料中的结构的非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的蓄电电路。

### 背景技术

[0002] 以往, 在以锂离子充电电池等为代表的高能量密度的蓄电设备中, 使卷绕成辊状的片状集电箔(铝箔或铜箔等)通过模涂机、逗号涂布机等, 在集电箔上涂布活性物质(锂复合氧化物、碳等), 来制作片状的电极。

[0003] 为了防止片状电极之间因接触引起的短路, 在电极之间设置间隔物, 并卷绕或层叠多层电极以及间隔物来制作电极组, 并且利用超声波焊接等方法以和电极导通连接的方式在电极上焊接铝片或镍片, 来作为外部端子电极。

[0004] 然后, 将由此制作出的、由电极、间隔物等构成的元件收纳在铝罐、铝层合膜等构成的袋状的外包装材料等中, 并注入电解液, 然后进行密封, 从而制作出蓄电设备。

[0005] 这种蓄电设备已经有了令人瞩目的进步, 然而近年来, 以混合动力汽车用的蓄电设备为代表, 对蓄电设备的循环特性的高可靠性化、以及低电阻化带来的充放电率特性的提高有了更高的要求。

[0006] 作为这种蓄电设备, 对使用锂钛氧化物作为负极活性物质的电池进行了探讨。已知负极活性物质的锂钛氧化物伴随充放电产生的晶格体积变化较少, 因此结晶构造的膨胀收缩引起的劣化较少, 而且锂离子的吸收·释电位在Li/Li<sup>+</sup>基准下高达+1.55, 因此负极与电解液的反应得以抑制, 与使用石墨那样的碳作为负极活性物质的情况相比, 循环特性等可靠性得以提高。

[0007] 此外, 作为进一步提高高温可靠性的技术, 专利文献1提出了一种非水电解质锂充电电池, 其基本结构包括以尖晶石型锂钛氧化物为主体的负极、电位比尖晶石型锂钛氧化物要高的正极、以及有机电解液, 并使负极所具有的电容量小于正极所具有的可充放电区域的电容量。即, 专利文献1示出了通过使负极容量(mAh)小于正极容量(mAh)来提高高温可靠性的非水电解质锂充电电池。

[0008] 此外, 专利文献2提出了一种非水电解质电池, 与上述专利文献1相反, 通过使负极容量(mAh)大于正极容量(mAh)来提高高温可靠性(循环特性)。

[0009] 然而, 以往, 已知像专利文献1的非水电解质锂充电电池那样使用尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物作为负极活性物质并使用层状晶体结构的锂过渡金属氧化物作为正极活性物质的电池存在高温下的循环特性特别差的问题。

[0010] 另一方面, 专利文献2中记载了若使正极容量比大于负极容量比, 则负极与正极相比, 伴随温度上升产生的实际电容量的增加幅度较大, 因此若负极的实际电容量达到正极

的实际电容量以下,则在高温环境下,正极以及负极的实际电容量平衡会被破坏,即使是通常的充放电循环,正极也会变为过充电状态,循环特性显著变差(专利文献2,0020段)。

[0011] 并且,该专利文献2示出了通过使正极容量小于负极容量来改善高温循环特性。例如,专利文献2示出了在60℃的环境下反复进行5C充电/1C放电的情况下,进行300次循环的充放电循环试验,结果在最好的情况下,容量维持率为88%(专利文献2,表1)。

[0012] 然而,锂钛氧化物的填充密度(3.5g/cc)较低,LiCoO<sub>2</sub>、LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>那样的层状晶体结构的正极活性物质的填充密度较高(4.6~5.0g/cc)。

[0013] 此外,正极材料的容量、锂钛氧化物的容量均表示近似值(例如LiCoO<sub>2</sub>、LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>那样的层状晶体结构的锂过渡金属氧化物在以4.3V充电2.7V放电时(vs.Li/Li+)的容量为150~170mAh/g,锂钛氧化物在以2.0V充电1.0V放电时(vs.Li/Li+)的容量为166mAh/g)。

[0014] 因此,若制作专利文献2所记载的电池,为了提高负极的容量,需要减小正极层的厚度,并提高负极层的厚度。

[0015] 在采用这种结构的情况下,尖晶石型锂钛复合氧化物与负极活性物质中使用的碳类物质、正极活性物质中使用的锂钴复合氧化物(例如LiCoO<sub>2</sub>)相比,离子导电性降低两个数量级,因此正极上伴随充(放)电反应的局部负载与负极上伴随放(充)电反应的局部负载会产生偏差。因此,难以提高蓄电设备在85℃那样的高温环境下的可靠性,并难以通过低电阻化来提高充放电率特性。

[0016] 此外,即使如专利文献1所记载那样使正极容量大于负极容量,在使负极层的厚度为例如40μm以上的情况下,负极层与集电体层的距离变长,如上所述,由于尖晶石型锂钛复合氧化物的离子导电性低了两个数量级,因此正极上伴随充(放)电反应的局部负载与负极上伴随放(充)电反应的局部负载会产生偏差,难以提高蓄电设备在85℃那样的高温环境下的可靠性,并难以通过低电阻化来提高充放电率特性。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本专利特开平10-69922号公报

[0020] 专利文献2:日本专利特开2007-273154号公报

## 发明内容

[0021] 发明所要解决的技术问题

[0022] 本发明为了解决上述问题而完成,其目的在于提供一种在高温环境下可靠性也较高、并且通过低电阻化而获得优异的充放电率特性的非水电解质充电电池以及使用该非水电解质充电电池的可靠性较高的蓄电电路。

[0023] 解决技术问题所采用的技术手段

[0024] 为了解决上述问题,本发明的非水电解质充电电池中,

[0025] 在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极、在负极集电体上形成负极活性物质层而成的负极、设置成夹在所述正极与所述负极之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料中,其特征在于,

[0026] 所述正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物,

[0027] 所述负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物，

[0028] 所述负极活性物质层的厚度在 $20.0\mu\text{m}$ 以上， $33.4\mu\text{m}$ 以下，并且

[0029] 所述正极活性物质层的厚度与所述负极活性物质层的厚度的比率满足下式(1)的条件：

[0030]  $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.50 \cdots \cdots (1)$ 。

[0031] 此外，本发明的另一非水电解质充电电池中，

[0032] 在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极、在负极集电体上形成负极活性物质层而成的负极、设置成夹在所述正极与所述负极之间的间隔物、以及非水类电解液封入在外包装材料中，其特征在于，

[0033] 所述正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物，

[0034] 所述负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物，

[0035] 所述负极活性物质层的厚度在 $25.0\mu\text{m}$ 以上， $33.4\mu\text{m}$ 以下，并且

[0036] 所述正极活性物质层的厚度与所述负极活性物质层的厚度的比率满足下式(2)的条件：

[0037]  $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14 \cdots \cdots (2)$ 。

[0038] 此外，本发明的蓄电电路的特征在于并联连接有上述本发明的非水电解质充电电池、以及双电层电容器。

[0039] 发明效果

[0040] 本发明的非水电解质充电电池包括：在正极集电体上形成包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物的正极活性物质层而成的正极；以及在负极集电体上形成包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物的负极活性物质层而成的负极，负极活性物质层的厚度在 $20.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下的范围内，并且正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的比率满足下式(1)的条件：

[0041]  $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.50 \cdots \cdots (1)$

[0042] 因此，能提供一种高温环境下的可靠性较高、且因低电阻化而具有优异的充放电率特性的非水电解质充电电池。

[0043] 此外，在像本发明的另一非水电解质充电电池那样，负极活性物质层的厚度在 $25.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下，正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的比率满足下式(2)的条件

[0044]  $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14 \cdots \cdots (2)$

[0045] 该情况下，也能提供一种高温环境下的可靠性较高、且因低电阻化而具有优异的充放电率特性的非水电解质充电电池。

[0046] 此外，本发明的非水电解质充电电池中，负极活性物质层的厚度在 $20.0\mu\text{m}$ 以上或者 $25.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下的范围内，因此负极活性物质层与负极集电体的距离变短，因此来自负极活性物质层的集电性得以提高，负极的充放电反应变得更为迅速。

[0047] 此外，在本发明的非水电解质充电电池中，在将负极活性物质层的厚度设为 $20.0\mu\text{m}$ 以上的情况下，将正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的关系设为 $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.50$ 的范围，此外，在将负极活性物质层的厚度设为 $25.0\mu\text{m}$ 以上的情况下，将正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的关

系设为 $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14$ 的范围,从而能提高从正极活性物质层以及负极活性物质层向集电体的集电性,并且能使正极上伴随充(放)电反应的局部负载、与负极上伴随放(充)电反应的局部负载缩小并接近,因而能提供在例如 $85^{\circ}\text{C}$ 那样温度更高的环境下的可靠性较高、且因低电阻化而具有优异的充放电率特性的非水电解质充电电池。

[0048] 即,通过使正极的导电性与负极的导电性接近(使正极的导电性 $\approx$ 负极的导电性),使得伴随电化学反应产生的局部负载变小,可靠性得以提高。

[0049] 而且,本申请的第一发明中,满足这种条件的范围(条件)是(a)负极活性物质层的厚度: $20.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下,并且(b) $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.50$ 。

[0050] 此外,本申请的第二发明中,该范围是

[0051] (a') 负极活性物质层的厚度: $25.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下,并且

[0052] (b')  $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14$ 。

[0053] 此外,本发明的蓄电电路并联连接有具有上述结构的本发明的非水电解质充电电池和双电层电容器,本发明的非水电解质充电电池如上所述很少发生性能劣化,因此在并联连接该非水电解质充电电池和双电层电容器的情况下,所构成的蓄电电路(即,并联连接有非水电解质充电电池和双电层电容器的蓄电设备)的可靠性也得到飞跃性提升。

[0054] 此外,本发明的非水电解质充电电池和通常的使用有机溶剂的双电层电容器由于使用电压区域较为接近,因此能简化控制电路的结构,而无需考虑防止电流的逆流等,因此能大幅减少元器件数量,能以低成本获得高可靠性的蓄电电路。

## 附图说明

[0055] 图1 是表示本发明的实施方式(实施方式1)所涉及的非水电解质充电电池(锂离子充电电池)的电池元件、即具备正极、负极以及间隔物的电池元件的分解立体图。

[0056] 图2 是表示本发明的实施方式1所涉及的非水电解质充电电池(锂离子充电电池)的外观结构的立体图。

[0057] 图3 是表示本发明的实施方式(实施方式2)所涉及的蓄电电路的结构的图。

## 具体实施方式

[0058] 本发明的非水电解质充电电池使在正极集电体上形成正极活性物质层而成的正极与在负极集电体上形成负极活性物质而成的负极隔着用于防止正极与负极的接触而引起短路的间隔物相对,并与非水类电解液一起封入外包装材料中而形成。

[0059] 正极活性物质层包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物,此外,负极活性物质层包含具有尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物。

[0060] 负极活性物质层的厚度在 $20.0\mu\text{m}$ 以上, $33.4\mu\text{m}$ 以下。

[0061] 正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的关系满足 $0.59 \leq (\text{正极活性物质层的厚度} / \text{负极活性物质层的厚度}) \leq 1.14$ 的条件。

[0062] 在本发明的非水电解质充电电池中,使用如下那样的电极作为正极:即,在由铝箔等构成的集电体(正极集电体)上形成包含层状晶体结构的锂过渡金属氧化物、例如

LiCoO<sub>2</sub>、LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>那样的锂复合氧化物的混合剂层作为正极活性物质层。

[0063] 此外,本发明的非水电解质充电电池中,使用如下那样的电极作为负极:即,例如在由铝箔等构成的集电体(负极集电体)上形成包含尖晶石型晶体结构的锂钛氧化物的混合剂层作为负极活性物质。

[0064] 此外,作为间隔物,能使用例如由聚酰胺酰亚胺构成多孔性片状材料等公知的各种材料。

[0065] 作为电解液,例如能使用在碳酸丙烯酯的混合溶剂中溶解1mol/L的LiPF<sub>6</sub>得到的电解液等。

[0066] 除此以外,例如能使用在通常的锂离子充电电池所使用的从碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、乙腈、丙酸乙酯、丙酸甲酯中选出的有机溶剂、或将它们混合后得到的有机溶剂中溶解从LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiTFSI中选出的电介质、或将它们混合后得到的电介质而得到的电解液等。

[0067] 此外,也能使用在从1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺酰)酰亚胺中选出的离子液体、或将它们混合后得到的离子液体中溶解上述有机溶剂、电介质而得到的电解液等。

[0068] 此外,在本发明的非水电解质充电电池中,充电截止电压为2.75V,优选为2.60V,更优选为2.50V,放电截止电压为1.00V,优选为1.25V,更优选为1.50V。

[0069] 通过如本发明的蓄电电路那样使非水电解质充电电池与双电层电容器并联连接,从而能提高兼具大电流特性和大容量、且可靠性较高的设备(蓄电设备)。

[0070] 另外,以往已知通过将非水电解质充电电池与双电层并联连接能同时实现大电流特性和大容量。然而,双电层电容器由于仅会产生单纯的物理现象因此极少发生性能劣化,相比于此,非水电解质充电电池会因电化学反应而产生物质变化,与双电层电容器相比容易发生性能劣化。因此,在将通常的非水电解质充电电池与双电层电容器并联连接的情况下,伴随着非水电解质充电电池的性能劣化,将非水电解质充电电池与双电层电容器并联连接而成的电路也会发生性能劣化。

[0071] 相比于此,本发明的非水电解质充电电池很少产生上述那样的性能劣化,因此即使在将本发明的非水电解质充电电池与双电层电容器并联连接的电路中,其可靠性也得到飞跃性地提高。

[0072] 以下示出本发明的一个实施方式(实施方式1)的非水电解质充电电池的实施方式,以对本发明的特征进行更详细的说明。

[0073] [实施方式1]

[0074] <正极的制作>

[0075] 将由组成式LiCoO<sub>2</sub>表示的锂钴复合氧化物(LCO)、作为导电剂的碳、以及作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)以90:7:3的重量比率进行混合,并与N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)进行混炼,从而制备正极活性物质浆料。

[0076] 然后,将该正极活性物质浆料在作为正极集电体的铝箔上涂布规定的重量并使其干燥,然后利用辊压机进行轧制,从而在正极集电体上形成正极活性物质层。

[0077] 然后,将形成有正极活性物质层的正极集电体冲压成平面面积为3cm<sup>2</sup>(纵向尺寸为20mm,横向尺寸为15mm的矩形形状),来制作正极。另外,利用辊压机对厚度进行调整,使

得实施例1~18以及比较例1~3的正极活性物质层的填充密度均为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0078] 如上述那样制备出的实施例1~18以及比较例1~3的试料(正极)的正极活性物质(正极混合剂)的重量(正极集电体每 $1\text{cm}^2$ 的重量)如表1A所示。

[0079] [表1A]

正极活性物质的重量		
6.47 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	8.11 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	9.4 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
实施例1的试料	实施例2的试料	实施例3的试料
实施例4的试料	实施例5的试料	实施例6的试料
实施例7的试料	实施例8的试料	实施例9的试料
实施例10的试料	实施例11的试料	实施例12的试料
比较例1的试料	比较例2的试料	比较例3的试料
实施例13的试料	实施例14的试料	实施例15的试料
实施例16的试料	实施例17的试料	实施例18的试料

[0081] 此外,表1B示出以和实施例1~18以及比较例1~3的试料的情况同样的方式制备的实施例19~24的试料(正极)、比较例4的试料(正极)的正极活性物质(正极混合剂)的重量(正极集电体每 $1\text{cm}^2$ 的重量( $\text{mg}$ 数))。另外,利用辊压机对厚度进行调整,使得实施例19的正极活性物质层的填充密度为 $3.58\text{g}/\text{cm}^3$ ,实施例20的正极活性物质层的填充密度为 $3.08\text{g}/\text{cm}^3$ ,实施例21的正极活性物质层的填充密度为 $3.33\text{g}/\text{cm}^3$ ,实施例22的正极活性物质层的填充密度为 $3.41\text{g}/\text{cm}^3$ ,实施例23的正极活性物质层的填充密度为 $3.27\text{g}/\text{cm}^3$ ,实施例24的正极活性物质层的填充密度为 $3.28\text{g}/\text{cm}^3$ ,并且比较例4的正极活性物质的填充密度为 $3.33\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0082] [表1B]

正极活性物质的量						
4.22 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	7.02 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	10.00 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	6.76 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	12.56 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	16.49 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	11.10 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	比较例 4

[0084] <负极的制作>

[0085] 对于实施例1、2、3、4、5、6的试料,将作为负极活性物质的由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表示的尖晶



石型锂钛复合氧化物与作为粘结剂的PVDF以97:3的重量比率进行混合,并与NMP进行混炼,从而制备负极活性物质浆料。

[0086] 此外,对于实施例7、8、9的试料,将作为负极活性物质的由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表示的尖晶石型锂钛复合氧化物与作为粘结剂的PVDF以95:5的重量比率进行混合,并与NMP进行混炼,从而制备负极活性物质浆料。

[0087] 此外,对于实施例10、11、12的试料以及比较例1、2、3的试料,将作为负极活性物质的由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表示的尖晶石型锂钛复合氧化物与作为粘结剂的PVDF以90:10的重量比率进行混合,并与NMP进行混炼,从而制备负极活性物质浆料。

[0088] 此外,对于实施例13、14、15的试料,将作为负极活性物质的由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表示的尖晶石型锂钛复合氧化物与作为导电剂的碳以及作为粘结剂的PVDF以92:3:5的重量比率进行混合,并与NMP进行混炼,从而制备负极活性物质浆料。

[0089] 并且,对于实施例16、17、18的试料,将作为负极活性物质的由 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表示的尖晶石型锂钛复合氧化物与作为导电剂的碳以及作为粘结剂的PVDF以83:7:10的重量比率进行混合,并与NMP进行混炼,从而制备负极活性物质浆料。

[0090] 然后,将各负极活性物质浆料在作为负极集电体的铝箔上涂布规定的重量并使其干燥,然后利用辊压机进行轧制,从而在负极集电体上形成负极活性物质层。然后,将形成有负极活性物质层的负极集电体冲压成平面面积为 $3\text{cm}^2$  (纵向尺寸为20mm,横向尺寸为15mm的矩形形状),来制作实施例1~24以及比较例1~4的试料用的负极。另外,利用辊压机对厚度进行调整,使得实施例1~8以及比较例1~3的负极活性物质层的填充密度均为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0091] 构成制作出的各负极的负极活性物质的重量与负极活性物质层的厚度的关系、以及负极活性物质层的厚度与正极活性物质层的厚度的关系(正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)如表2A所示。

[0092] [表2A]

[0093]

试料	负极活性物质层的重量 (mg/cm <sup>2</sup> )	负极活性物质层的厚度 ( $\mu$ m)	正极活性物质层的厚度 /负极活性物质层的厚度
实施例 1	5.24	26.2	0.75
实施例 2		26.2	0.94
实施例 3		26.2	1.09
实施例 4	6.67	33.4	0.59
实施例 5		33.4	0.74
实施例 6		33.4	0.85
实施例 7	4.81	25	0.78
实施例 8		25	0.98
实施例 9		25	1.14
实施例 10	4.97	25	0.78
实施例 11		25	0.98
实施例 12		25	1.14
比较例 1	7.55	40	0.49
比较例 2		40	0.62
比较例 3		40	0.71
实施例 13	5.34	27.8	0.71
实施例 14		27.8	0.88
实施例 15		27.8	1.03
实施例 16	5.10	25	0.78
实施例 17		25	0.98
实施例 18		25	1.14

[0094] 此外,表2B示出以与表2A的实施例1~18以及比较例1~3的试料的情况同样的方式制备的实施例19~24、比较例4的试料的负极活性物质的重量(负极集电体每1cm<sup>2</sup>的重量(mg数))与负极活性物质层的厚度的关系、以及负极活性物质层的厚度与正极活性物质层的厚度的关系(正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)。另外,利用辊压机对厚度进行调整,使得实施例19的负极活性物质层的填充密度为1.80g/cm<sup>3</sup>,实施例20的负极活性物质层的填充密度为2.09g/cm<sup>3</sup>,实施例21的负极活性物质层的填充密度为2.00g/cm<sup>3</sup>,实施例22的负极活性物质层的填充密度为1.86g/cm<sup>3</sup>,实施例23的负极活性物质层的填充密度为2.00g/cm<sup>3</sup>,实施例24的负极活性物质层的填充密度为2.00g/cm<sup>3</sup>,并且比较例4的负极活性物质的填充密度为2.00g/cm<sup>3</sup>。

[0095] [表2B]

[0096]

试料	负极活性物质层的重量 (mg/cm <sup>2</sup> )	负极活性物质层的厚度 ( $\mu$ m)	正极活性物质层的厚度 /负极活性物质层的厚度
实施例 19	3.60	20.0	0.59
实施例 20	4.18	20.0	1.14
实施例 21	4.00	20.0	1.50
实施例 22	6.20	33.4	0.59
实施例 23	6.67	33.4	1.15
实施例 24	6.67	33.4	1.50
比较例 4	9.10	45.5	0.73

[0097] &lt;非水类电解液的制备&gt;

[0098] 本实施方式中,在碳酸丙烯酯的混合溶剂中溶解1mol/L的LiPF<sub>6</sub>来制备非水类电解液。

[0099] &lt;非水电解质充电电池的制作&gt;

[0100] 如图1所示,在以上述方法制作的正极11上设置引脚片14,并在负极12上设置引脚片15。

[0101] 然后,以在正极11与负极12之间隔着由聚酰胺酰亚胺构成的多孔性的间隔物13(透气度10sec./100cc、膜厚24 $\mu$ m)的方式对正极11和负极12进行层叠,从而制作具有正极11、负极12、以及间隔物13的电池元件10。

[0102] 然后,在引脚片14上安装密封胶16,并在引脚片15上安装密封胶17,然后如图2所示那样将电池元件(层叠体)10收纳到由在树脂层之间含有铝层作为中间层的叠层薄膜构成的外包装材料18中。之后,将以上述方法制备的非水类电解液注入到外包装材料18的内部,然后将外包装材料18的开口部密封,从而制作出非水电解质充电电池20。

[0103] 由此获得使用了表1A、表2A的实施例1~18以及比较例1~3的正极和负极的、表3A的试料编号1~18以及比较例1~3的非水电解质充电电池。

[0104] 此外,以同样的方法获得使用了表1B、表2B的试料编号19~24以及比较例4的正极和负极的、表3B的试料编号19~24以及比较例4的非水电解质充电电池。

[0105] 另外,外包装材料18不限于使用上述那样的叠层薄膜的袋状材料,只要能将电池元件与非水电解液一起密封即可,能采用各种方式,例如也能使用罐状的材料等。

[0106] 利用以下说明的方法对如上述那样制作的实施例1~18以及实施例19~24的试料(非水电解质充电电池)、比较例1~3以及比较例4的试料(非水电解质充电电池)进行放电率试验和高温循环试验。

[0107] &lt;放电率试验&gt;

[0108] (1) 在温度25℃的气氛下以2.0mA的电流对各试料(非水电解质充电电池)进行恒流充电后,将电压设为2.50V来进行恒压充电,直到充电电流达到0.10mA。之后,将电流设为2.0mA来进行恒流放电,直到电压达到1.50V,对其容量(放电容量A)(mAh)进行测定。

[0109] (2) 接着,在温度25℃的气氛下以2.0mA的电流对各电池(试料)进行恒流充电后,将电压设为2.50V来进行恒压充电,直到充电电流达到0.10mA。之后,将电流设为100mA来进

行恒流放电,直到电压达到1.50V,对其容量(放电容量A) (mAh) 进行测定。

[0110] 然后,根据上述(1)中测定到的放电容量A和上述(2)中测定到的放电容量B,利用下式求出放电容量维持率,并作为放电率特性的指标。

[0111] 放电容量维持率(%) = (放电容量B/放电容量A) × 100

[0112] 其结果如表3A及表3B所示。

[0113] <高温急速充放电循环试验>

[0114] 在温度85℃的气氛下以20mA的电流进行恒流充电,直到电压达到2.50V,然后将电流设为20mA进行恒流放电,直到电压达到1.50V,以此为一个循环。

[0115] 并且,将该循环执行1000次,根据第一次循环的放电容量X的值、以及第1000次循环的放电容量Y,并利用下式求出高温急速充放电循环试验中1000次循环后的容量维持率(%),并作为高温急速充放电循环特性的指标。

[0116] 1000次循环后的容量维持率(%) = (第1000次循环的放电容量Y/第1次循环的放电容量X) × 100

[0117] 如上述那样对各试料测定得到的1000次循环后的容量维持率如表3A和表3B所示。

[0118] [表3A]

试料	* 正负极活性物质层的厚度比	负极活性物质层的厚度(μm)	2mA时的放电容量A(mAh)	100mA时的放电容量B(mAh)	B/A	1000次循环后的容量维持率
实施例 1	0.75	26.2	2.01706	0.478409	23.7%	79.5%
实施例 2	0.94	26.2	2.406322	0.526977	21.9%	80.9%
实施例 3	1.09	26.2	2.471996	0.499394	20.2%	90.1%
实施例 4	0.59	33.4	1.990517	0.433315	21.8%	76.3%
实施例 5	0.74	33.4	2.572467	0.532213	20.7%	77.2%
实施例 6	0.85	33.4	2.990535	0.546495	18.3%	78.3%
实施例 7	0.78	25	1.991554	0.429283	21.6%	79.9%
实施例 8	0.98	25	2.301468	0.53615	23.3%	88.3%
实施例 9	1.14	25	2.280151	0.474995	20.8%	95.2%
实施例 10	0.78	25	1.995397	0.320529	16.1%	79.8%
实施例 11	0.98	25	2.183691	0.415537	19.0%	86.8%
实施例 12	1.14	25	2.219524	0.360809	16.3%	94.4%
比较例 1	0.49	40	2.05869	0.219702	10.7%	75.6%
比较例 2	0.62	40	2.541503	0.286495	11.3%	75.4%
比较例 3	0.71	40	2.963223	0.30806	10.4%	78.1%
实施例 13	0.71	27.8	2.00845	0.410974	20.5%	80.1%
实施例 14	0.88	27.8	2.37136	0.468901	19.8%	80.7%
实施例 15	1.03	27.8	2.439473	0.449913	18.4%	90.6%
实施例 16	0.78	25	1.997114	0.445408	22.3%	81.0%
实施例 17	0.98	25	2.021324	0.42941	21.2%	91.6%
实施例 18	1.14	25	2.023554	0.43255	21.4%	97.3%

[0119]



[0120] \*正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度

[0121] [表3B]

试料	*正负极活性物质层的厚度比	负极活性物质层的厚度 ( $\mu\text{m}$ )	2mA时的放电容量 A (mAh)	100mA时的放电容量 B (mAh)	B/A	1000次循环后的容量维持率
实施例 19	0.59	20.0	1.31	0.262712	20.1%	87.4%
实施例 20	1.14	20.0	1.83	0.421826	23.1%	90.2%
实施例 21	1.50	20.0	1.72	0.411281	23.9%	88.4%
实施例 22	0.59	33.4	2.10	0.482569	23.0%	91.9%
实施例 23	1.15	33.4	2.87	0.598462	20.9%	93.2%
实施例 24	1.50	33.4	2.92	0.452198	14.7%	86.8%
比较例 4	0.73	45.5	3.48	0.302112	8.6%	12.2%

[0123] \*正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度

[0124] 如表3A所示,对于不满足本发明要件的比较例1~3的试料,确认1000次循环后的容量维持率或放电率特性的至少其中一个较低(放电率特性的情况下,放电容量B/放电容量A的值较低)。

[0125] 相比于此,如表3A所示,对于负极活性物质层的厚度为 $25.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下、正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度比率在 $0.59 \leq$  (正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)  $\leq 1.14$ 的范围内的、本发明的实施例的试料(实施例1~18的试料),确认同时实现了良好的放电率特性和高温急速充放电循环特性。

[0126] 这是因为,通过将负极活性物质层的厚度设为 $25.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下,使得负极活性物质层与负极集电体的距离变短,使得从负极活性物质层向负极集电体的集电性得以提高,负极的充放电反应变得更为迅速,此外,通过使正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的比率设为 $0.59 \leq$  (正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)  $\leq 1.14$ 的范围,从而提高了从正极活性物质层以及负极活性物质层向集电体的集电性,并能使正极上伴随充(放)电反应的局部负载、与负极上伴随放(充)电反应的局部负载缩小并接近。

[0127] 此外,如表3B所示,对于负极活性物质的厚度为 $45.5\mu\text{m}$ 的超出本发明范围的比较例4的试料,即使正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度的比率(正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)为本发明的范围内的0.73,也确认到放电率特性较低(放电容量B/放电容量A的值较低),此外1000次循环后的容量维持率也较低(高温急速放电循环特性较差)。

[0128] 相比于此,如表3B所示,对于负极活性物质层的厚度为 $20.0\mu\text{m}$ 以上、 $33.4\mu\text{m}$ 以下、正极活性物质层的厚度与负极活性物质层的厚度比率在 $0.59 \leq$  (正极活性物质层的厚度/负极活性物质层的厚度)  $\leq 1.50$ 的范围内的、本发明的实施例的试料(实施例19~24的试料),确认能同时实现良好的放电率特性和高温急速充放电循环特性。

[0129] 因此,根据本发明,能提供在例如 $85^\circ\text{C}$ 那样的高温环境下的可靠性优异、并且通过低电阻化提高了充放电率特性的非水电解质充电电池。

[0130] [实施方式2]

[0131] 在本实施方式2中,对使用了本发明的非水电解质充电电池的蓄电电路的结构进行说明。

[0132] 图3是表示使用了本发明的非水电解质充电电池的蓄电电路30的结构的图。

[0133] 本实施方式2的蓄电电路如图3所示,通过将非水电解质充电电池20与双电层电容器21并联连接而形成。

[0134] 作为非水电解质充电电池20,使用上述实施方式1中制作出的具备本发明要件的非水电解质充电电池。

[0135] 此外,作为双电层电容器21,例如能使用具有图2的非水电解质电池20的结构为基准的结构的双电层电容器21,即如下结构:将在作为正极集电体层的铝箔上设置包含碳材料(例如活性炭)的混合剂层作为正极活性物质的电极作为正极,将在作为负极集电体层的铝箔上设置包含碳材料(例如活性炭)的混合剂层作为负极活性物质层的电极作为负极,并将隔着间隔物对正极和负极进行层叠而成的层叠体与在碳酸丙烯酯中溶解1mol/l的三乙基四氟硼酸而成的电解液一起收纳在外包装材料中。

[0136] 另外,双电层电容器的结构不作特别限制,能适当选择使用公知的各种结构。

[0137] 另外,本发明的蓄电电路30中,也可以设置在双电层电容器21达到规定的充电电压时使电流旁路来防止进一步充电的旁路电路等控制电路。

[0138] 在以上结构的蓄电电路30中,使用本发明的非水电解质充电电池作为非水电解质充电电池20,但如上述实施方式1中说明那样,本发明的非水电解质充电电池20的性能劣化较少,因此在将该非水电解质充电电池20与双电层电容器21并联连接而成的蓄电电路30中,可靠性也得到飞跃性提升。

[0139] 另外,本发明不限于上述实施方式,关于正极、负极的结构、正极活性物质、负极活性物质等的具体组成、间隔物的结构、非水电解质的种类等,可以在本发明的范围内进行各种应用和变形。

[0140] 标号说明

- |        |       |           |
|--------|-------|-----------|
| [0141] | 10    | 电池元件      |
| [0142] | 11    | 正极        |
| [0143] | 12    | 负极        |
| [0144] | 13    | 间隔物       |
| [0145] | 14、15 | 引脚片       |
| [0146] | 16、17 | 密封胶       |
| [0147] | 18    | 外包装材料     |
| [0148] | 20    | 非水电解质充电电池 |
| [0149] | 21    | 双电层电容器    |
| [0150] | 30    | 蓄电电路      |

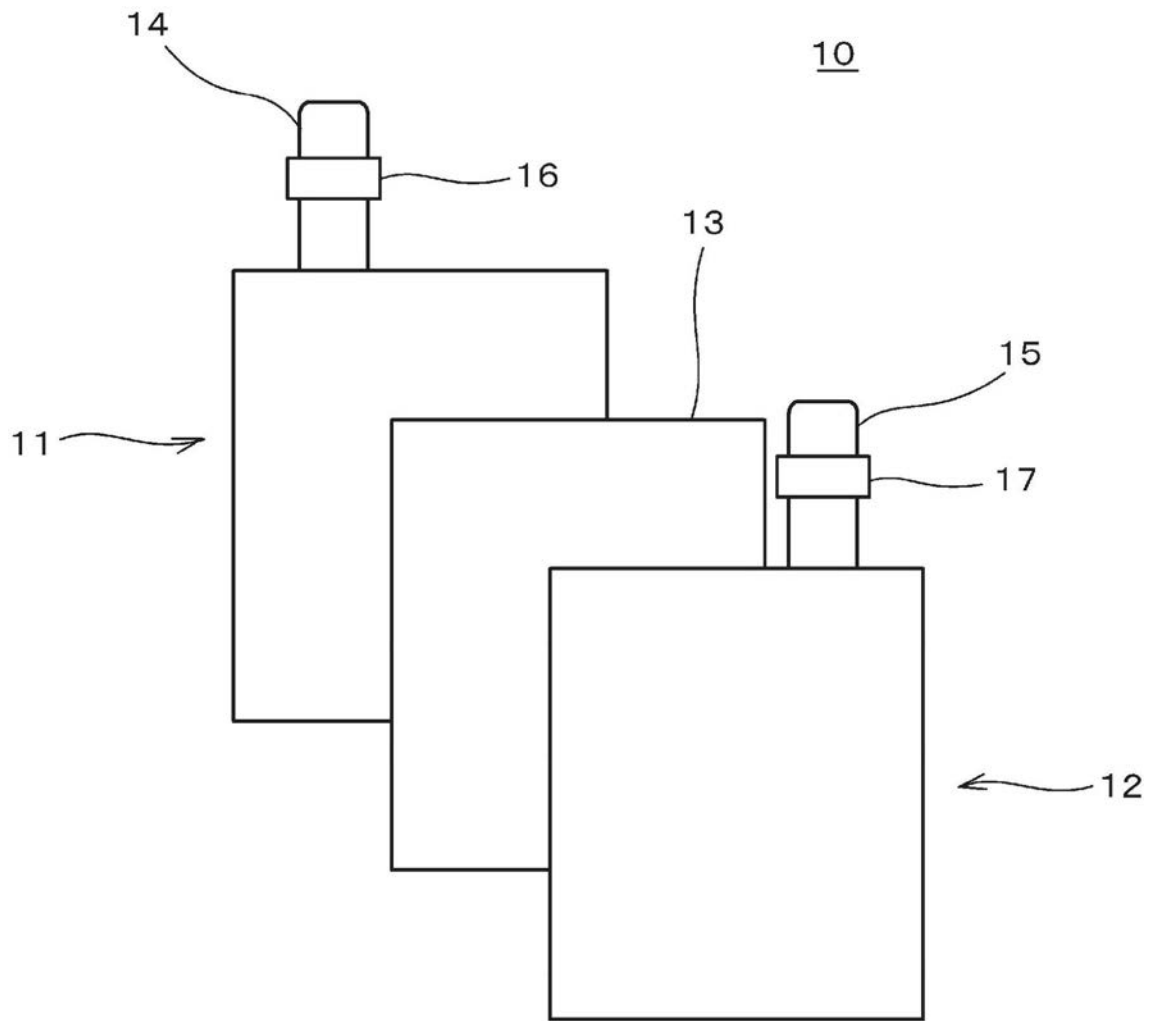


图1

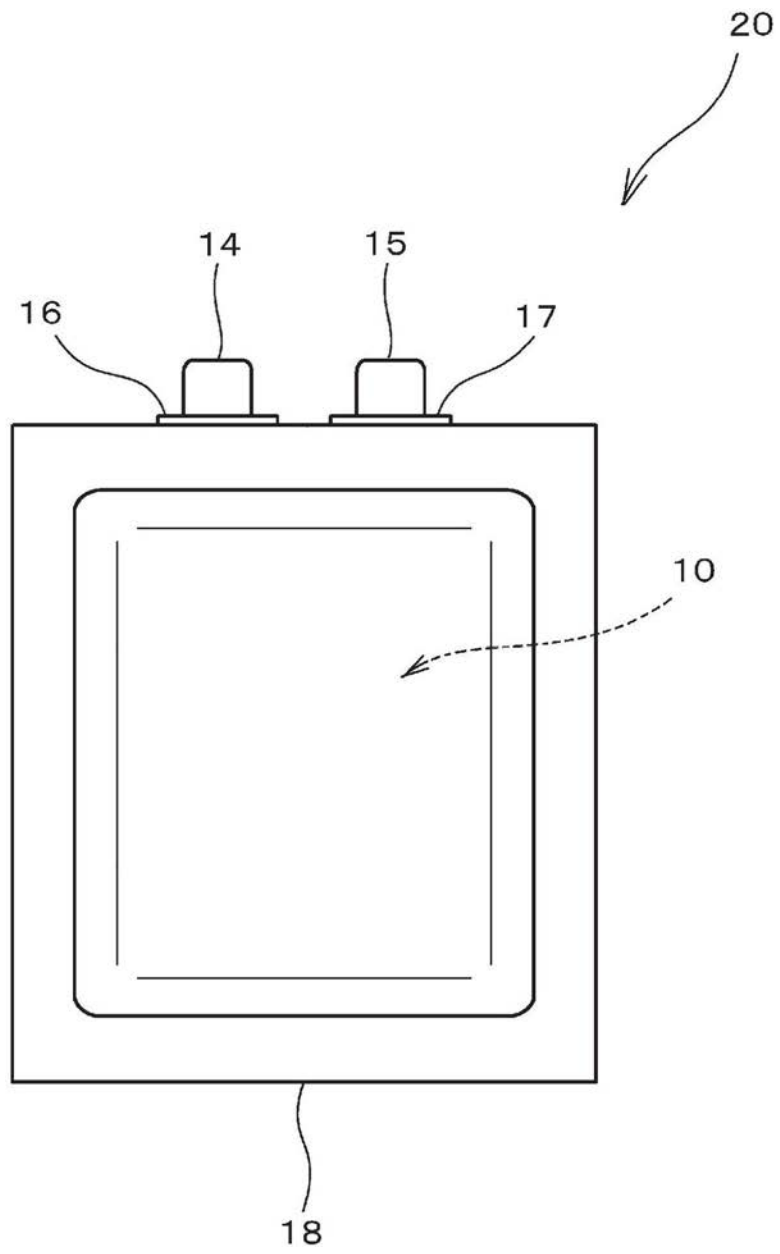


图2



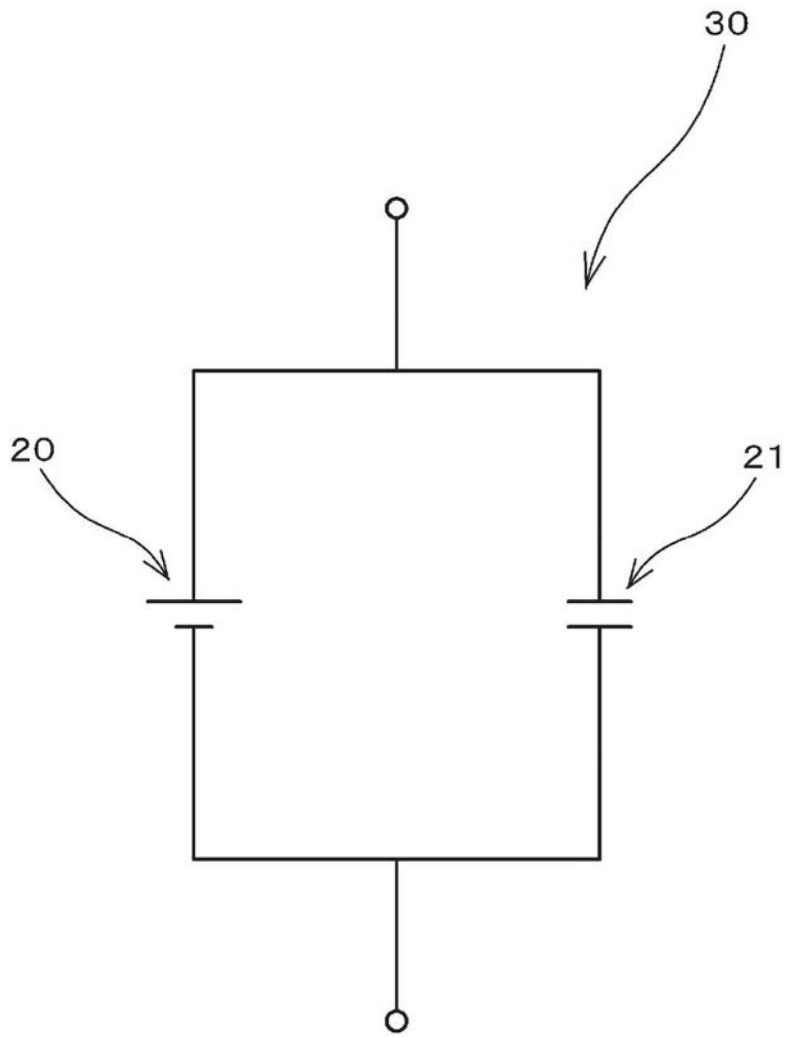


图3