

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5849912号  
(P5849912)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 10/058	(2010.01) HO 1 M 10/058
HO 1 M 4/62	(2006.01) HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/0565	(2010.01) HO 1 M 10/0565
HO 1 M 4/134	(2010.01) HO 1 M 4/134
HO 1 M 10/052	(2010.01) HO 1 M 10/052

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2012-200497 (P2012-200497)  
 (22) 出願日 平成24年9月12日 (2012.9.12)  
 (65) 公開番号 特開2014-56695 (P2014-56695A)  
 (43) 公開日 平成26年3月27日 (2014.3.27)  
 審査請求日 平成27年1月27日 (2015.1.27)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 110001357  
 特許業務法人つばさ国際特許事務所  
 (72) 発明者 北田 敬太郎  
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株  
 式会社内  
 (72) 発明者 藤永 卓士  
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株  
 式会社内  
 審査官 神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池、電池パックおよび電動車両

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セパレータを介して対向された正極および負極と、  
 前記負極と前記セパレータとの間に設けられた電解質層と、  
 前記負極と前記電解質層との間に設けられた接着層と  
 を備え、  
 前記負極は、活物質と、第1高分子化合物とを含み、  
 前記電解質層は、電解液と、第2高分子化合物とを含み、  
 前記接着層は、第3高分子化合物を含み、  
 前記第1高分子化合物は、極性基を含み、  
 前記第2高分子化合物は、高分子鎖を含み、  
 前記第3高分子化合物は、極性基と、前記第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖  
 とを含み、

前記第1高分子化合物の極性基および前記第3高分子化合物の極性基のそれぞれは、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、シアノ基(-CN)およびカルボニル基(-C(=O)-)のうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物の高分子鎖および前記第3高分子化合物の高分子鎖のそれぞれは、ジフルオロエチレン基(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)を含む、

二次電池。

10

20

## 【請求項 2】

前記第1高分子化合物は、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸およびカルボキシメチルセルロースのうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデン、およびフッ化ビニリデンをモノマー単位とする共重合体のうちの少なくとも1種を含み、

前記第3高分子化合物は、マレイン酸エステルとフッ化ビニリデンとの共重合体を含むか、または、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸との混合物を含む、

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 3】

前記活物質は、ケイ素(Si)およびスズ(Sn)のうちの少なくとも一方を構成元素として含む、

請求項1または請求項2に記載の二次電池。

## 【請求項 4】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の二次電池。

## 【請求項 5】

二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備え、

前記二次電池は、

セパレータを介して対向された正極および負極と、

前記負極と前記セパレータとの間に設けられた電解質層と、

前記負極と前記電解質層との間に設けられた接着層と

を備え、

前記負極は、活物質と、第1高分子化合物とを含み、

前記電解質層は、電解液と、第2高分子化合物とを含み、

前記接着層は、第3高分子化合物を含み、

前記第1高分子化合物は、極性基を含み、

前記第2高分子化合物は、高分子鎖を含み、

前記第3高分子化合物は、極性基と、前記第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖とを含み、

前記第1高分子化合物の極性基および前記第3高分子化合物の極性基のそれぞれは、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、二トロ基(-NO<sub>2</sub>)、シアノ基(-CN)およびカルボニル基(-C(=O)-)のうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物の高分子鎖および前記第3高分子化合物の高分子鎖のそれぞれはジフルオロエチレン基(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)を含む、

電池パック。

## 【請求項 6】

二次電池と、

その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、

その駆動力に応じて駆動する駆動部と、

前記二次電池の使用状態を制御する制御部と

を備え、

前記二次電池は、

セパレータを介して対向された正極および負極と、

前記負極と前記セパレータとの間に設けられた電解質層と、

前記負極と前記電解質層との間に設けられた接着層と

を備え、

10

20

30

40

50

前記負極は、活物質と、第1高分子化合物とを含み、  
 前記電解質層は、電解液と、第2高分子化合物とを含み、  
 前記接着層は、第3高分子化合物を含み、  
 前記第1高分子化合物は、極性基を含み、  
 前記第2高分子化合物は、高分子鎖を含み、  
 前記第3高分子化合物は、極性基と、前記第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖とを含み、

前記第1高分子化合物の極性基および前記第3高分子化合物の極性基のそれぞれは、カルボキシル基（-COOH）、水酸基（-OH）、アミノ基（-NH<sub>2</sub>）、ニトロ基（-NO<sub>2</sub>）、シアノ基（-CN）およびカルボニル基（-C(=O)-）のうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物の高分子鎖および前記第3高分子化合物の高分子鎖のそれぞれはジフルオロエチレン基（-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-）を含む、

電動車両。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本技術は、電解液および高分子化合物を含む電解質層を備えた二次電池、ならびにその二次電池を用いた電池パックおよび電動車両に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

近年、携帯電話機および携帯情報端末機器（PDA）などの多様な電子機器が広く普及しており、その電子機器のさらなる小型化、軽量化および長寿命化が要望されている。これに伴い、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

##### 【0003】

この二次電池は、最近では、電子機器に限らず、多様な他の用途への適用も検討されている。例えば、電子機器などに着脱可能に搭載される電池パックや、電気自動車などの電動車両などである。

##### 【0004】

電池容量を得るためにさまざまな充放電原理を利用する二次電池が提案されているが、中でも、電極反応物質の吸蔵放出を利用する二次電池が注目されている。鉛電池およびニッケルカドミウム電池などよりも高いエネルギー密度が得られるからである。

##### 【0005】

この吸蔵放出型の二次電池は、正極および負極と共にセパレータおよび電解質を備えている。負極は、電極反応物質を吸蔵放出可能である活物質と共に、必要に応じて結着剤などを含んでいる。電解質としては、液状の電解質である電解液が広く用いられており、その電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。

##### 【0006】

正極および負極などが収納される外装部材としては、強固な金属缶が広く用いられているが、最近では、フレキシブル性を重視してラミネートフィルムも用いられている。これに伴い、電解質として、ゲル状の電解質が採用されている。このゲル状の電解質では、電解液が高分子化合物により保持されているため、漏液が防止されると共に、セパレータに対する負極などの密着性が向上する。

##### 【0007】

この二次電池の構成に関しては、さまざまな検討がなされている。具体的には、充放電サイクル特性などを向上させるために、負極の活物質としてケイ素などを用いた場合に、固体電解質の高分子としてポリエーテル系固体高分子など、負極の結着剤としてポリイミドを用いている（例えば、特許文献1，2参照。）。

##### 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

**【特許文献】****【0008】**

【特許文献1】特開2004-179136号公報

【特許文献2】特開2010-257988号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

ゲル状の電解質を備えた吸収放出型の二次電池では、充放電時に負極の活物質が膨張収縮しやすいため、その膨張収縮の程度によっては、二次電池の重要な特性であるサイクル特性などが低下しやすい傾向にある。

10

**【0010】**

そこで、活物質の膨張収縮による影響を抑制するために、結着剤として、ポリイミドなどの物理的に強靭な高分子化合物を用いることが考えられる。しかしながら、強靭な高分子化合物は、一般的に、電解質中の溶媒に対して膨潤しにくい性質を有しているため、その電解質中の高分子化合物と接着しにくく傾向にある。このため、充放電時に活物質が膨張収縮した際に、負極が電解質層から剥離しやすくなる。

**【0011】**

この剥離対策としては、結着剤として、上記したポリイミドなどの強靭な高分子化合物に加えて、溶媒に対して膨潤しやすい他の高分子化合物を用いることが考えられる。しかしながら、結着剤の一部が膨潤すると、高分子鎖の束縛が解かれることに起因して結着剤全体の物理的強度（または機械的強度）が低下するため、強靭な高分子化合物を用いていにもかかわらず、活物質の膨張収縮を抑制しにくくなる。

20

**【0012】**

これらのことから、従来は、結着剤として強靭な高分子化合物、電解質としてゲル状の電解質をそれぞれ用いると、いわゆるトレードオフの関係が生じてしまう。すなわち、活物質の膨張収縮を抑制しようとすると、セパレータに対する負極の接着性が低下してしまうし、セパレータに対する負極の接着性を向上させようとすると、活物質が膨張収縮しやすくなる。

**【0013】**

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、活物質の膨張収縮の抑制とセパレータに対する負極の接着性の向上とを両立させることが可能な二次電池、電池パックおよび電動車両を提供することにある。

30

**【課題を解決するための手段】****【0014】**

本技術の二次電池は、セパレータを介して対向された正極および負極と、負極とセパレータとの間に設けられた電解質層と、負極と電解質層との間に設けられた接着層とを備えたものである。負極は活物質と第1高分子化合物とを含み、電解質層は電解液と第2高分子化合物とを含み、接着層は第3高分子化合物を含む。第1高分子化合物は極性基を含み、第2高分子化合物は高分子鎖を含み、第3高分子化合物は極性基と第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖とを含む。第1高分子化合物の極性基および第3高分子化合物の極性基のそれぞれは、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、シアノ基(-CN)およびカルボニル基(-C(=O)-)のうちの少なくとも1種を含み、第2高分子化合物の高分子鎖および第3高分子化合物の高分子鎖のそれぞれは、ジフルオロエチレン基(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)を含む。

40

**【0015】**

また、本技術の電池パックまたは電動車両は、二次電池を備え、その二次電池が上記した本技術の二次電池と同様の構成を有するものである。

**【0016】**

ここで、「極性基」とは、電気陰性度が高い酸素(O)および窒素(N)などのいずれか1種類または2種類以上を含む基である。

50

## 【0017】

「高分子鎖」とは、いわゆる高分子化合物の骨格（主鎖）である。ここで、（1）高分子化合物が共重合体である（複数の重合成分を含むため、複数の骨格が存在する）場合の「高分子鎖」は、いずれか1種類または2種類以上の重合成分の骨格である。ただし、各重合成分の含有量（共重合量）が異なる場合の「高分子鎖」は、共重合量が相対的に大きな重合成分の骨格を含む1種類または2種類以上の骨格とする。（2）高分子化合物が2種類以上の高分子化合物の混合物である場合の「高分子鎖」は、いずれか1種類または2種類以上の高分子化合物の骨格である。ただし、各高分子化合物の含有量が異なる場合の「高分子鎖」は、含有量が相対的に大きな高分子化合物の骨格を含む1種類または2種類以上の骨格とする。

10

## 【0018】

「第3高分子化合物が第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖を含む」とは、第2高分子化合物の高分子鎖と第3高分子化合物の高分子鎖とが互いに同じ化学的構造を有する（同じ化学式で表される）ことを意味する。なお、第1高分子化合物の極性基と第3高分子化合物の極性基とは、同じ種類でもよいし、異なる種類でもよい。

## 【発明の効果】

## 【0019】

本技術の二次電池によれば、負極と電解質層との間に接着層を備え、その接着層の第3高分子化合物は、負極の第1高分子化合物と同様に極性基を含むと共に、電解質層の第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖を含む。第1高分子化合物の極性基および第3高分子化合物の極性基のそれぞれは、カルボキシル基などを含むと共に、第2高分子化合物の高分子鎖および第3高分子化合物の高分子鎖のそれぞれは、ジフルオロエチレン基を含む。よって、活物質の膨張収縮の抑制とセパレータに対する負極の接着性の向上とを両立させることができる。また、本技術の二次電池を用いた電池パックまたは電動車両でも同様の効果を得ることができる。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】本技術の一実施形態の二次電池（ラミネートフィルム型）の構成を表す斜視図である。

30

【図2】図1に示した巻回電極体のII-II線に沿った断面図である。

【図3】図2に示した巻回電極体の詳細な構成を表す断面図である。

【図4】二次電池の適用例（電池パック）の構成を表すブロック図である。

【図5】二次電池の適用例（電動車両）の構成を表すブロック図である。

【図6】二次電池の適用例（電力貯蔵システム）の構成を表すブロック図である。

【図7】二次電池の適用例（電動工具）の構成を表すブロック図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下、本技術の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

40

1. 二次電池
2. 二次電池の用途
  - 2 - 1. 電池パック
  - 2 - 2. 電動車両
  - 2 - 3. 電力貯蔵システム
  - 2 - 4. 電動工具

## 【0022】

<1. 二次電池>

図1は、本技術の一実施形態の二次電池の斜視構成を表しており、図2は、図1に示した巻回電極体10のII-II線に沿った断面構成を表している。また、図3は、図2に

50

示した巻回電極体10の詳細な断面構成を表している。なお、図1では、便宜上、巻回電極体10と外装部材20とを離間させている。

#### 【0023】

##### [二次電池の全体構成]

ここで説明する二次電池は、電極反応物質であるリチウム(Li)の吸蔵放出により負極14の容量が得られるリチウムイオン二次電池である。

#### 【0024】

この二次電池は、例えば、いわゆるラミネートフィルム型であり、フィルム状の外装部材20の内部に巻回電極体10を備えている。巻回電極体10は、セパレータ15、電解質層16および接着層17を介して正極13と負極14とが積層されてから巻回されたものである。正極13には、正極リード11が取り付けられていると共に、負極14には、負極リード12が取り付けられている。巻回電極体10の最外周部は、保護テープ18により保護されている。

#### 【0025】

詳細には、正極13と負極14とは、セパレータ15を介して対向している。電解質層16は、正極13とセパレータ15との間に配置されていると共に、負極14とセパレータ15との間に配置されている。接着層17は、負極14と電解質層16との間に挿入されている。これに伴い、電解質層16は、負極14に対して接着層17を介して間接的に密着している。なお、図2では、接着層17の図示を省略している。

#### 【0026】

正極リード11および負極リード12は、例えば、外装部材20の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード11は、例えば、アルミニウムなどの導電性材料により形成されていると共に、負極リード12は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料により形成されている。これらの導電性材料は、例えば、薄板状および網目状である。

#### 【0027】

外装部材20は、例えば、融着層、金属層および表面保護層がこの順に積層されたラミネートフィルムである。このラミネートフィルムでは、例えば、融着層が巻回電極体10と対向するように、2枚のフィルムの融着層のうちの外周縁部同士が融着されている。ただし、2枚のフィルムは、接着剤などを介して貼り合わされていてもよい。融着層は、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのフィルムである。金属層は、例えば、アルミニウム箔などである。表面保護層は、例えば、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートなどのフィルムである。

#### 【0028】

中でも、外装部材20は、ポリエチレンフィルム、アルミニウム箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムであることが好ましい。ただし、外装部材20は、他の積層構造を有するラミネートフィルムでもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムでもよいし、金属フィルムでもよい。

#### 【0029】

外装部材20と正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を防止するため密着フィルム21が挿入されている。この密着フィルム21は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料により形成されている。この密着性を有する材料は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂である。

#### 【0030】

##### [正極]

正極13は、正極集電体13Aの片面または両面に正極活性物質層13Bを有している。正極集電体13Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料により形成されている。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

正極活物質層 13B は、正極活物質として、リチウムイオンを吸収放出可能である正極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでおり、必要に応じて、正極結着剤および正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

#### 【0032】

正極材料は、リチウム含有化合物であることが好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物は、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物およびリチウム遷移金属リン酸化合物などである。リチウム遷移金属複合酸化物とは、Li と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物であり、リチウム遷移金属リン酸化合物とは、Li と 1 または 2 以上の遷移金属元素とを構成元素として含むリン酸化合物である。中でも、遷移金属元素は、Co、Ni、Mn および Fe などのいずれか 1 種類または 2 種類以上であることが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M_1 O_2$  および  $Li_y M_2 P O_4$  で表される。式中、M1 および M2 は、いずれも 1 種類以上の遷移金属元素である。 $x$  および  $y$  の値は、充放電状態に応じて異なるが、例えば、0.05  $x$  1.1、0.05  $y$  1.1 である。

#### 【0033】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、および下記の式(1)で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $LiFePO_4$  および  $LiFe_{1-u} Mn_u PO_4$  ( $u < 1$ ) などである。高い電池容量が得られると共に、優れたサイクル特性なども得られるからである。

#### 【0034】

$LiNi_{1-z} M_z O_2 \dots (1)$   
(M は、Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb および Nb のいずれか 1 種類または 2 種類以上である。z は、 $0.005 < z < 0.5$  を満たす。)

#### 【0035】

この他、正極材料は、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物および導電性高分子などのいずれか 1 種類または 2 種類以上でもよい。酸化物は、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムおよび二酸化マンガンなどである。二硫化物は、例えば、二硫化チタンおよび硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンおよびポリチオフェンなどである。ただし、正極材料は、上記以外の他の材料でもよい。

#### 【0036】

正極結着剤は、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドなどである。

#### 【0037】

正極導電剤は、例えば、炭素材料などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケーチンブラックなどである。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料および導電性高分子などでもよい。

#### 【0038】

##### [負極]

負極 14 は、負極集電体 14A の片面または両面に負極活物質層 14B を有している。

#### 【0039】

負極集電体 14A は、例えば、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料により形成されている。この負極集電体 14A の表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、負極集電体 14A に対する負極活物質層 14B の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層 14B と対向する領域で負極

10

20

30

40

50

集電体 14A の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法は、例えば、電解処理を利用して微粒子を形成する方法などである。この電解処理とは、電解槽中で電解法を用いて負極集電体 14A の表面に微粒子を形成することで、その負極集電体 14A の表面に凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、一般的に、電解銅箔と呼ばれている。

#### 【 0040 】

負極活物質層 14B は、負極活物質および負極結着剤を含んでおり、その負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、負極活物質層 14B は、必要に応じて、負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極導電剤の詳細は、例えば、上記した正極導電剤と同様である。

10

#### 【 0041 】

充電途中に意図せずにリチウム金属が負極 14 に析出することを防止するために、負極材料の充電可能な容量は正極 13 の放電容量よりも大きいことが好ましい。すなわち、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量は正極 13 の電気化学当量よりも大きいことが好ましい。

#### 【 0042 】

負極材料は、例えば、炭素材料である。リチウムイオンの吸蔵放出時における結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度などが得られるからである。また、炭素材料は導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が 0.37 nm 以上の難黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が 0.34 nm 以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素纖維、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラック類などである。このコークス類は、ピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークスなどを含む。有機高分子化合物焼成体は、フェノール樹脂およびフラン樹脂などの高分子化合物が適当な温度で焼成(炭素化)されたものである。この他、炭素材料は、約 1000 以下の温度で熱処理された低結晶性炭素および非晶質炭素でもよい。なお、炭素材料の形状は、纖維状、球状、粒状および鱗片状などである。

20

#### 【 0043 】

また、負極材料は、例えば、金属元素および半金属元素のいずれか 1 種類または 2 種類を構成元素として含む材料(金属系材料)である。高いエネルギー密度が得られるからである。この金属系材料は、単体、合金または化合物でもよいし、それらの 2 種類以上でもよいし、それらの 1 種類または 2 種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。この「合金」には、2 種類以上の金属元素からなる材料に加えて、1 種類以上の金属元素と 1 種類以上の半金属元素とを含む材料も含まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物、またはそれらの 2 種類以上の共存物などがある。

30

#### 【 0044 】

上記した金属元素および半金属元素は、例えば、リチウムイオンと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上であり、具体的には、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、Pd および Pt などである。中でも、Si および Sn のうちの一方または双方が好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出する能力が優れており、高いエネルギー密度が得られるため、高い電池容量が得られるからである。

40

#### 【 0045 】

Si および Sn のうちの一方または双方を構成元素として含む材料(高容量材料)は、Si または Sn の単体、合金または化合物でもよいし、それらの 2 種類以上でもよいし、それらの 1 種類または 2 種類以上の相を少なくとも一部に有する材料でもよい。ただし、ここでいう「単体」とは、あくまで一般的な意味合いでの単体(微量の不純物を含んでいてもよい)であり、必ずしも純度 100% を意味しているわけではない。

#### 【 0046 】

50

S i の合金は、例えば、S i 以外の構成元素として、S n、N i、C u、F e、C o、M n、Z n、I n、A g、T i、G e、B i、S b およびC r などのいずれか 1 種類または 2 種類以上の元素を含んでいる。S i の化合物は、例えば、S i 以外の構成元素として、C およびO などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。なお、S i の化合物は、例えば、S i 以外の構成元素として、S i の合金について説明した元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。

#### 【0047】

S i の合金または化合物の具体例は、S i B<sub>4</sub>、S i B<sub>6</sub>、M g<sub>2</sub> S i、N i<sub>2</sub> S i、T i S i<sub>2</sub>、M o S i<sub>2</sub>、C o S i<sub>2</sub>、N i S i<sub>2</sub>、C a S i<sub>2</sub>、C r S i<sub>2</sub>、C u<sub>5</sub> S i、F e S i<sub>2</sub>、M n S i<sub>2</sub>、N b S i<sub>2</sub>、T a S i<sub>2</sub>、V S i<sub>2</sub>、W S i<sub>2</sub>、Z n S i<sub>2</sub>、S i C、S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub>、S i<sub>2</sub> N<sub>2</sub> O、S i O<sub>v</sub> (0 < v < 2) およびL i<sub>x</sub> S i O<sub>y</sub> (0 < x < 4, 0 < y < 4) などである。なお、S i O<sub>v</sub> におけるv は、0.2 < v < 1.4 でもよい。

#### 【0048】

S n の合金は、例えば、S n 以外の構成元素として、S i、N i、C u、F e、C o、M n、Z n、I n、A g、T i、G e、B i、S b およびC r などのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。S n の化合物は、例えば、S n 以外の構成元素として、C およびO などのいずれか 1 種類または 2 種類以上の構成元素として含んでいる。なお、S n の化合物は、例えば、S n 以外の構成元素として、S n の合金について説明した元素のいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいてもよい。S n の合金または化合物の具体例は、S n O<sub>w</sub> (0 < w < 2)、S n S i O<sub>3</sub>、L i S n O およびM g<sub>2</sub> S n などである。

#### 【0049】

特に、S n を構成元素として含む材料としては、例えば、S n を第1構成元素とし、それに加えて第2および第3構成元素を含む材料が好ましい。第2構成元素は、例えば、C o、F e、M g、T i、V、C r、M n、N i、C u、Z n、G a、Z r、N b、M o、A g、I n、C e、H f、T a、W、B i およびS i などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。第3構成元素は、例えば、B、C、A l およびP などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。第2および第3構成元素を含むことで、高いエネルギー密度などが得られるからである。

#### 【0050】

中でも、S n、C o およびC を構成元素として含む材料 (S n C o C 含有材料) が好ましい。このS n C o C 含有材料では、例えば、C の含有量が 9.9 質量% ~ 29.7 質量%、S n およびC o の含有量の割合 (C o / (S n + C o)) が 20 質量% ~ 70 質量% である。高いエネルギー密度が得られるからである。

#### 【0051】

S n C o C 含有材料は、S n、C o およびC を含む相を有しており、その相は、低結晶性または非晶質であることが好ましい。この相はL i と反応可能な反応相であるため、その反応相の存在により優れた特性が得られる。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてC u K<sub>α</sub> 線を用いると共に挿引速度を 1°/min とした場合に、回折角 2θ で 1° 以上であることが好ましい。リチウムイオンがより円滑に吸蔵放出されると共に、電解液との反応性が低減するからである。なお、S n C o C 含有材料は、低結晶性または非晶質の相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を含んでいる場合もある。

#### 【0052】

X線回折により得られた回折ピークがL i と反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、L i との電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較すれば容易に判断できる。例えば、L i との電気化学的反応の前後で回折ピークの位置が変化すれば、L i と反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性または非晶質の反応相の回折ピークが 2θ = 20° ~ 50° の間に見られる。このような反応相は、例えば、上記した各構成元素を有しており、主に、C の存在に起因して低結晶化または

10

20

30

40

50

非晶質化しているものと考えられる。

#### 【0053】

S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料では、構成元素であるCのうちの少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。S<sub>n</sub>などの凝集および結晶化が抑制されるからである。元素の結合状態については、例えば、X線光電子分光法(XPS)を用いて確認できる。市販の装置では、例えば、軟X線としてAl-K線およびMg-K線などが用いられる。Cのうちの少なくとも一部が金属元素または半金属元素などと結合している場合には、Cの1s軌道(C1s)の合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる。なお、Au原子の4f軌道(Au4f)のピークは84.0eVに得られるようにエネルギー較正されているものとする。この際、通常、物質表面に表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形が表面汚染炭素のピークとS<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料中の炭素のピークとを含んだ形で得られるため、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析することで、両者のピークを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。10

#### 【0054】

なお、S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料は、構成元素がS<sub>n</sub>、C<sub>o</sub>およびCだけである材料(S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C)に限られない。このS<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料は、例えば、S<sub>n</sub>、C<sub>o</sub>およびCに加えて、さらにSi、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、GaおよびBiなどのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含んでいてもよい。20

#### 【0055】

S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料の他、S<sub>n</sub>、C<sub>o</sub>、FeおよびCを構成元素として含む材料(S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>FeC含有材料)も好ましい。このS<sub>n</sub>C<sub>o</sub>FeC含有材料の組成は、任意である。一例を挙げると、Feの含有量を少なめに設定する場合は、Cの含有量が9.9質量%~29.7質量%、Feの含有量が0.3質量%~5.9質量%、S<sub>n</sub>およびC<sub>o</sub>の含有量の割合(C<sub>o</sub> / (S<sub>n</sub> + C<sub>o</sub>))が30質量%~70質量%である。また、Feの含有量を多めに設定する場合は、Cの含有量が11.9質量%~29.7質量%、S<sub>n</sub>、C<sub>o</sub>およびFeの含有量の割合((C<sub>o</sub> + Fe) / (S<sub>n</sub> + C<sub>o</sub> + Fe))が26.4質量%~48.5質量%、C<sub>o</sub>およびFeの含有量の割合(C<sub>o</sub> / (C<sub>o</sub> + Fe))が9.9質量%~79.5質量%である。このような組成範囲で高いエネルギー密度が得られるからである。なお、S<sub>n</sub>C<sub>o</sub>FeC含有材料の物性(半値幅など)は、上記したS<sub>n</sub>C<sub>o</sub>C含有材料と同様である。30

#### 【0056】

この他、負極材料は、例えば、金属酸化物および高分子化合物などのいずれか1種類または2種類以上でもよい。金属酸化物は、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムおよび酸化モリブデンなどである。高分子化合物は、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンおよびポリピロールなどである。ただし、負極材料は、上記以外の他の材料でもよい。

#### 【0057】

負極接着剤は、第1高分子化合物である接着用高分子化合物を含んでおり、その接着用高分子化合物は、1または2以上の極性基を含んでいる。この「極性基」とは、上記したように、電気陰性度が高い酸素(O)および窒素(N)などのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む基である。具体的には、極性基は、例えば、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、シアノ基(-CN)およびカルボニル基(-C(=O)-)などのいずれか1種類または2種類以上である。40

#### 【0058】

接着用高分子化合物が極性基を含んでいるのは、一般的に、極性基を含む高分子鎖とその極性基を介して隣接する他の高分子鎖との間に水素結合および静電気結合などの相互作用が生じるため、負極14の強度が向上するからである。なお、上記した相互作用は、他50

の高分子鎖に限らず、集電体、活物質および導電助剤などとの間でも同様に生じる。これにより、充放電時に生じる応力（例えば、負極活物質の膨張収縮に起因して生じる内部応力）の影響を受けても、負極集電体 14A から負極活物質層 14B が剥離しにくくなると共に、負極活物質層 14B が崩壊しにくくなる。

#### 【0059】

結着用高分子化合物の種類は、極性基を含む高分子材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上であれば、特に限定されない。中でも、極性基を含む高分子材料は、引っ張り強度および曲げ弾性率などの物理的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであることが好みしい。結着用高分子化合物の機械的強度が確保されるため、充放電時に負極活物質の膨張収縮による影響が抑制されるからである。この極性基を含む高分子材料の具体例は、ポリイミド、ポリアミド（アラミドを含む）、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸およびカルボキシメチルセルロースなどのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。なお、極性基を含む高分子材料の具体例は、可溶性セルロース誘導体であれば、カルボキシメチルセルロース以外の他の材料でもよい。10

#### 【0060】

この負極活物質層 14B は、例えば、塗布法、焼成法（焼結法）、またはそれらの 2 種類以上 の方法により形成されている。塗布法とは、主に、粒子（粉末）状の負極活物質と負極結着剤などの混合物が有機溶剤などに分散された溶液を準備したのち、その溶液を負極集電体 14A に塗布してから乾燥させる方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて溶液を負極集電体 14A に塗布してから乾燥させたのち、負極結着剤などの融点よりも高い温度で塗布膜を熱処理する方法である。この焼成法としては、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法およびホットプレス焼成法などを用いることができる。20

#### 【0061】

この二次電池では、上記したように、充電途中に意図せずにリチウム金属が負極 14 に析出することを防止するために、リチウムイオンを吸蔵放出可能である負極材料の電気化学当量が正極の電気化学当量よりも大きくなっている。また、完全充電時の開回路電圧（すなわち電池電圧）が 4.25V 以上であると、4.2V である場合と比較して、同じ正極活物質を用いても単位質量当たりのリチウムイオンの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整されている。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。30

#### 【0062】

##### [セパレータ]

セパレータ 15 は、正極 13 と負極 14 とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 15 は、例えば、合成樹脂およびセラミックなどの多孔質膜であり、2 種類以上の多孔質膜が積層された積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどである。

#### 【0063】

##### [電解質層]

電解質層 16 は、電解液と、第 2 高分子化合物である電解質用高分子化合物とを含んでいる。すなわち、電解質層 16 は、電解質用高分子化合物により電解液が保持されたゲル状の電解質である。高いイオン伝導率（例えば、室温で 1 mS / cm 以上）が得られると共に、電解液の漏液が防止されるからである。ただし、電解質層 16 は、必要に応じて、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。40

#### 【0064】

電解質用高分子化合物の種類は、二次電池の使用温度範囲でイオン伝導性を有すると共に電解液を固体状に保持できる性質を有する高分子材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上であれば、特に限定されない。後述するように、負極 14 と電解質層 16 との間に接着層 17 が挿入されるため、その接着層 17 により電解質層 16 に対する負極 14 の接着性が確保されるからである。この「電解液を固体状に保持できる」とは、例えば、高分子材50

料が電解液の溶媒とゲルを形成可能な性質を有する場合などである。

#### 【0065】

なお、電解質用高分子化合物の種類は、電解質層16に要求される各種性能などに応じて任意に選択可能である。ここでは、電解質用高分子化合物は、例えば、高分子鎖としてハロゲン化アルキレン基などを含んでおり、より具体的には、ジフルオロエチレン基(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)などを含んでいる。

#### 【0066】

「高分子鎖」とは、上記したように、いわゆる高分子化合物の骨格(主鎖)である。ここで、(1)高分子化合物が共重合体である(複数の重合成分を含むため、複数の骨格が存在する)場合の「高分子鎖」は、いずれか1種類または2種類以上の重合成分の骨格である。ただし、各重合成分の含有量(共重合量)が異なる場合の「高分子鎖」は、共重合量が相対的に大きな(例えば、最大含有量の)重合成分の骨格を含む1種類または2種類以上の骨格とする。(2)高分子化合物が2種類以上の高分子化合物の混合物である場合の「高分子鎖」は、いずれか1種類または2種類以上の高分子化合物の骨格である。ただし、各高分子化合物の含有量が異なる場合の「高分子鎖」は、含有量が相対的に大きな(例えば、最大含有量の)高分子化合物の骨格を含む1種類または2種類以上の骨格とする。

10

#### 【0067】

この電解質用高分子化合物の具体例は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどであり、フッ化ビニリデンをモノマー単位とする共重合体などでもよい。この共重合体は、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとをモノマー単位とする共重合体などであり、そのヘキサフルオロプロピレンの導入量(共重合量)などの条件は、任意に設定可能である。

20

#### 【0068】

ここで、電解質用高分子化合物が上記した共重合体である場合の高分子鎖は、フッ化ビニリデンの共重合部分の骨格でもよいし、ヘキサフルオロプロピレンの共重合部分の骨格でもよい。ただし、フッ化ビニリデンの共重合量がヘキサフルオロプロピレンの共重合量よりも大きい場合の高分子鎖は、フッ化ビニリデンの重合部分の骨格であることが好ましい。一方、ヘキサフルオロプロピレンの共重合量がフッ化ビニリデンの共重合量よりも大きい場合の高分子鎖は、ヘキサフルオロプロピレンの重合部分の骨格であることが好ましい。なお、いずれの場合でも、高分子鎖は、フッ化ビニリデンの重合部分の骨格およびヘキサフルオロプロピレンの重合部分の骨格の双方であってもよい。

30

#### 【0069】

電解液は、溶媒および電解質塩を含んでおり、必要に応じて、添加剤などの他の材料を含んでいてもよい。

#### 【0070】

溶媒は、有機溶媒などの非水溶媒のいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この非水溶媒は、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、ラクトン、鎖状カルボン酸エステルおよびニトリルなどである。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。環状炭酸エステルは、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレンおよび炭酸ブチレンなどであり、鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸メチルプロピルなどである。ラクトンは、例えば、-ブチロラクトンおよび-バレロラクトンなどである。カルボン酸エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。ニトリルは、例えば、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリルおよび3-メトキシプロピオニトリルなどである。

40

#### 【0071】

この他、非水溶媒は、例えば、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-

50

1, 3 - ジオキソラン、1, 3 - ジオキサン、1, 4 - ジオキサン、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N' - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、磷酸トリメチルおよびジメチルスルホキシドなどでもよい。同様の利点が得られるからである。

#### 【0072】

中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルのいずれか1種類または2種類以上が好ましい。より優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。この場合には、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどの高粘度(高誘電率)溶媒(例えば比誘電率 30)と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルおよび炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒(例えば粘度 1 mPa · s)との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。10

#### 【0073】

特に、溶媒は、不飽和環状炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時に主に負極14の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。不飽和環状炭酸エステルとは、1または2以上の不飽和炭素結合(炭素間二重結合)を含む環状炭酸エステルであり、例えば、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレンおよび炭酸メチレンエチレンなどである。溶媒中における不飽和環状炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量% ~ 10重量%である。20

#### 【0074】

また、溶媒は、ハロゲン化炭酸エステルのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。充放電時に主に負極14の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。ハロゲン化炭酸エステルとは、1または2以上のハロゲンを構成元素として含む環状または鎖状の炭酸エステルである。環状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、4 - フルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。鎖状のハロゲン化炭酸エステルは、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)および炭酸ジフルオロメチルメチルなどである。溶媒中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.01重量% ~ 50重量%である。30

#### 【0075】

また、溶媒は、スルトン(環状スルホン酸エステル)のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。このスルトンは、例えば、プロパンスルトンおよびプロベンスルトンなどである。溶媒中におけるスルトンの含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量% ~ 5重量%である。

#### 【0076】

さらに、溶媒は、酸無水物のいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。この酸無水物は、例えば、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物およびカルボン酸スルホン酸無水物などである。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸および無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸および無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸スルホン酸無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸および無水スルホ酪酸などである。溶媒中における酸無水物の含有量は、特に限定されないが、例えば、0.5重量% ~ 5重量%である。40

#### 【0077】

電解質塩は、例えば、リチウム塩のいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、必要に応じて、リチウム塩以外の他の塩(例えばリチウム塩以外の軽金属塩など)を含んでいてもよい。

#### 【0078】

10

20

30

40

50

リチウム塩は、例えば、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、テトラフェニルホウ酸リチウム( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、メタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、テトラクロロアルミニ酸リチウム( $\text{LiAlCl}_4$ )、六フッ化ケイ酸ニリチウム( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )および臭化リチウム( $\text{LiBr}$ )である。優れた電池容量、サイクル特性および保存特性などが得られるからである。

## 【0079】

中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ および $\text{LiAsF}_6$ のいずれか1種類または2種類以上が好ましく、 $\text{LiPF}_6$ がより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。10

## 【0080】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して $0.3\text{ mol/kg}$ ~ $3.0\text{ mol/kg}$ であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

## 【0081】

## [接着層]

接着層17は、負極14と電解質層16との間に介在することで、両者を互いに密着させるためのものである。

## 【0082】

この接着層17は、第3高分子化合物である接着用高分子化合物を含んでおり、その接着用高分子化合物は、極性基と、上記した電解質用高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖とを含んでいる。20

## 【0083】

「高分子鎖」および「極性基」の意味するところは、接着用高分子化合物および電解質用高分子化合物について説明した場合と同様である。「接着用高分子化合物が電解質用高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖を含む」とは、上記したように、電解質用高分子化合物の高分子鎖と接着用高分子化合物の高分子鎖とが互いに同じ化学的構造を有する(同じ化学式で表される)ことを意味する。ただし、電解質用高分子化合物の極性基と結着用高分子化合物の極性基とは、同じ種類でもよいし、異なる種類でもよい。

## 【0084】

接着用高分子化合物が電解質用高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖を含んでいるのは、上記したように、接着用高分子化合物の高分子鎖と電解質用高分子化合物の高分子鎖との相互作用により、接着層17と電解質層16とが強固に密着するからである。詳細には、一般的に、高分子材料が溶剤に対して膨潤した場合には同じ種類の高分子鎖同士が相溶しやすいと共に、高分子材料の構造中では繰り返し単位である高分子鎖が大部分を占める。このため、高分子材料間では、同じ種類の高分子鎖を含む高分子材料同士が相溶に伴う高分子鎖の三次元的な絡み合いにより機械的な結合を生じて結着する傾向にある。また、高分子鎖の溶剤に対する膨潤および隣接する高分子鎖同士の絡み合いは、加熱により生じやすくなる。これにより、接着用高分子化合物が電解質用高分子化合物の高分子鎖と同じ種類の高分子鎖を有していると、接着用高分子化合物が加熱された際に、電解液の溶媒に対して一時的に部分的な膨潤が生じる。この場合には、接着用高分子化合物と電解質用高分子化合物との間に高分子鎖の三次元的な絡み合いが形成され、その絡み合いが常温まで冷却された後も保持されるため、強い密着力が生じる。なお、接着用高分子化合物が加熱される場合とは、例えば、電解質層16を形成するために用いる前駆溶液の乾燥時や、熱成型時などである。よって、電解質層16に対する接着層17の密着性が確保されるため、充放電時に生じる応力(例えば、負極活物質の膨張収縮に起因して生じる内部応力)の影響を受けても接着層17が電解質層16から剥離しにくくなる。40

## 【0085】

また、接着用高分子化合物が極性基を含んでいるのは、第1に、上記したように、接着用高分子化合物の極性基と結着用高分子化合物の極性基との相互作用により強い密着力が

10

20

30

40

50

生じるため、接着層 17 と負極 14 とが強固に密着するからである。第 2 に、極性基を含むことで、二次電池の使用温度範囲で電解液に対する膨潤性が抑制されるため、電解液が含浸した場合でも接着層 17 と負極 14 との密着性が維持されるからである。これにより、負極 14 に対する接着層 17 の接着性が確保されるため、充放電時に生じる応力の影響を受けても接着層 17 が負極 14 から剥離しにくくなる。

#### 【0086】

接着用高分子化合物の種類は、上記した高分子鎖および極性基を含む高分子材料のいずれか 1 種類または 2 種類以上であれば、特に限定されない。この接着用高分子化合物の具体例は、マレイン酸モノメチルなどのマレイン酸エステルとフッ化ビニリデンとの共重合体などである。または、接着用高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデンと、ポリアクリル酸などとの混合物でもよい。このように接着用高分子化合物は、コポリマーでもよいし、2 種類以上の異なるホモポリマーの混合物でもよいし、コポリマーとホモポリマーとの混合物でもよい。10

#### 【0087】

ここで、接着用高分子化合物が上記した共重合体である場合の高分子鎖は、フッ化ビニリデンの共重合部分の骨格でもよいし、マレイン酸エステルの共重合部分の骨格でもよい。ただし、フッ化ビニリデンの共重合量がマレイン酸エステルの共重合量よりも大きい場合の高分子鎖は、フッ化ビニリデンの重合部分の骨格であることが好ましい。一方、マレイン酸エステルの共重合量がフッ化ビニリデンの共重合量よりも大きい場合の高分子鎖は、マレイン酸エステルの重合部分の骨格であることが好ましい。なお、いずれの場合でも、フッ化ビニリデンの共重合部分およびマレイン酸エステルの共重合部分の双方であってもよい。20

#### 【0088】

また、接着用高分子化合物が上記した混合物である場合の高分子鎖は、ポリフッ化ビニリデンの骨格でもよいし、ポリアクリル酸の骨格でもよい。ただし、ポリフッ化ビニリデンの含有量がポリアクリル酸の含有量よりも大きい場合の高分子鎖は、ポリフッ化ビニリデンの骨格であることが好ましい。一方、ポリアクリル酸の含有量がポリフッ化ビニリデンの含有量よりも大きい場合の高分子鎖は、ポリアクリル酸の骨格であることが好ましい。なお、いずれの場合でも、ポリフッ化ビニリデンの骨格およびポリアクリル酸の骨格の双方であってもよい。30

#### 【0089】

##### [二次電池の動作]

この二次電池では、例えば、充電時に、正極 13 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して負極 14 に吸収されると共に、放電時に、負極 14 から放出されたリチウムイオンが電解液を介して正極 13 に吸収される。

#### 【0090】

##### [二次電池の製造方法]

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

#### 【0091】

第 1 手順では、最初に、正極 13 を作製する。この場合には、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などを混合して、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、正極集電体 13 A の両面に正極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて、正極活物質層 13 B を形成する。続いて、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 13 B を圧縮成型する。この場合には、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。40

#### 【0092】

また、上記した正極 13 と同様の手順により、負極 14 を作製する。この場合には、負極活物質および負極結着剤（接着用高分子化合物）と、必要に応じて負極導電剤などが混合された負極合剤を有機溶剤などに分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、負極集電体 14 A の両面に負極合剤スラリーを塗布してから乾燥させて負極活50

物質層 14B を形成したのち、必要に応じて負極活物質層 14B を圧縮成型する。

【0093】

続いて、負極 14 に接着層 17 を形成する。この場合には、有機溶剤などに接着用高分子化合物を分散させて処理溶液としたのち、負極活物質層 14B の表面に処理溶液を塗布してから乾燥させる。

【0094】

続いて、溶媒に電解質塩が分散された電解液と、電解質用高分子化合物と、有機溶剤などの溶媒とを含む前駆溶液を調製したのち、その前駆溶液を正極 13 および接着層 17 に塗布して、ゲル状の電解質層 16 を形成する。続いて、溶接法などを用いて正極集電体 13A に正極リード 11 を取り付けると共に、溶接法などを用いて負極集電体 14A に負極リード 12 を取り付ける。続いて、セパレータ 15 を介して正極 13 と負極 14 とを積層してから巻回させて巻回電極体 10 を作製したのち、その最外周部に保護テープ 18 を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材 20 の間に巻回電極体 10 を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて外装部材 20 の外周縁部同士を接着させて、その外装部材 20 の内部に巻回電極体 10 を封入する。この場合には、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 20 との間に密着フィルム 21 を挿入する。

10

【0095】

第2手順では、第1手順と同様の手順により、正極 13、負極 14 および接着層 17 を形成したのち、正極 13 に正極リード 11 を取り付けると共に、負極 14 に負極リード 12 を取り付ける。続いて、セパレータ 15 を介して正極 13 と負極 14 とを積層してから巻回させて、巻回電極体 10 の前駆体である巻回体を作製したのち、その最外周部に保護テープ 18 を貼り付ける。続いて、2枚のフィルム状の外装部材 20 の間に巻回体を挟み込んだのち、熱融着法などを用いて一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を接着させて、袋状の外装部材 20 の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、電解質用高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材 20 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 20 を密封する。続いて、モノマーを熱重合させて電解質用高分子化合物を形成する。これにより、ゲル状の電解質層 16 が形成される。

20

【0096】

第3手順では、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 15 を用いることを除き、上記した第2手順と同様に、巻回体を作製して袋状の外装部材 20 の内部に収納する。このセパレータ 15 に塗布する高分子化合物は、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体（単独重合体、共重合体または多元共重合体）などである。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、フッ化ビニリデンを成分とする重合体と一緒に、他の1種類または2種類以上の高分子化合物を用いてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 20 の内部に注入したのち、熱融着法などを用いて外装部材 20 の開口部を密封する。続いて、外装部材 20 に加重をかけながら加熱して、高分子化合物を介してセパレータ 15 を正極 13 および負極 14 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸するため、その高分子化合物がゲル化して電解質層 16 が形成される。

30

40

【0097】

この第3手順では、第1手順よりも二次電池の膨れが抑制される。また、第3手順では、第2手順よりも高分子化合物の原料であるモノマーおよび溶媒などが電解質層 16 中にほとんど残らないため、高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極 13、負極 14 およびセパレータ 15 と電解質層 16 とが十分に密着する。

【0098】

[二次電池の作用および効果]

この二次電池によれば、負極 14 と電解質層 16 との間に接着層 17 が挿入されている。この接着層 17 の接着用高分子化合物は、負極 14 の接着用高分子化合物と同様に極性

50

基を含んでいると共に、電解質層16の電解質用高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖を含んでいる。この場合には、上記したように、結着用高分子化合物として機械的強度に優れたエンジニアリングプラスチックなどを用いることで、充放電時に負極活物質の膨張収縮による影響が抑制される。しかも、極性基間の相互作用により接着層17と負極14との接着性が向上すると共に、高分子鎖間の相互作用により接着層17と電解質層16との密着性も向上するため、その負極14が接着層17を介して電解質層16に対して強固に接着する。よって、負極活物質の膨張収縮の抑制とセパレータ15に対する負極14の接着性の向上とを両立させることができる。

#### 【0099】

特に、負極14が負極活物質として高容量材料を含んでいれば、充放電時に負極活物質が著しく膨張収縮しやすいため、セパレータ15に対する負極14の接着性を向上させつつ、負極活物質の膨張収縮を効果的に抑制できる。10

#### 【0100】

##### <2. 二次電池の用途>

次に、上記した二次電池の適用例について説明する。

#### 【0101】

二次電池の用途は、その二次電池を駆動用の電源および電力蓄積用の電力貯蔵源などとして使用可能な機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。なお、電源として使用される二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。二次電池を補助電源として使用する場合、主電源の種類は二次電池に限られない。20

#### 【0102】

二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに用いられる電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。30

#### 【0103】

中でも、二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の二次電池を用いることで、有效地に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されており、その電力が必要に応じて消費されるため、家庭用の電気製品などが使用可能になる。電動工具は、二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。40

#### 【0104】

ここで、二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

#### 【0105】

##### <2-1. 電池パック>

図4は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、プラス50

チック材料などにより形成された筐体 60 の内部に、制御部 61 と、電源 62 と、スイッチ部 63 と、電流測定部 64 と、温度検出部 65 と、電圧検出部 66 と、スイッチ制御部 67 と、メモリ 68 と、温度検出素子 69 と、電流検出抵抗 70 と、正極端子 71 および負極端子 72 とを備えている。

#### 【0106】

制御部 61 は、電池パック全体の動作（電源 62 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源 62 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 62 は、例えば、2 以上の二次電池を含む組電池であり、それらの二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 62 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの二次電池を含んでいる。10

#### 【0107】

スイッチ部 63 は、制御部 61 の指示に応じて電源 62 の使用状態（電源 62 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 63 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。10

#### 【0108】

電流測定部 64 は、電流検出抵抗 70 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するものである。温度検出部 65 は、温度検出素子 69 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時に制御部 61 が充放電制御を行う場合や、制御部 61 が残容量の算出時に補正処理を行う場合などに用いられる。電圧検出部 66 は、電源 62 中における二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ - デジタル変換して制御部 61 に供給するものである。20

#### 【0109】

スイッチ制御部 67 は、電流測定部 64 および電圧検出部 66 から入力される信号に応じて、スイッチ部 63 の動作を制御するものである。

#### 【0110】

このスイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（充電制御スイッチ）を切斷して、電源 62 の電流経路に充電電流が流れないように制御する。これにより、電源 62 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。30

#### 【0111】

また、スイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（放電制御スイッチ）を切斷して、電源 62 の電流経路に放電電流が流れないように制御する。これにより、電源 62 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。40

#### 【0112】

なお、二次電池では、例えば、過充電検出電圧は  $4.20V \pm 0.05V$  であり、過放電検出電圧は  $2.4V \pm 0.1V$  である。

#### 【0113】

メモリ 68 は、例えば、不揮発性メモリである EEPROM などである。このメモリ 68 には、例えば、制御部 61 により演算された数値や、製造工程段階で測定された二次電池の情報（例えば、初期状態の内部抵抗など）などが記憶されている。なお、メモリ 68 に二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 61 が残容量などの情報を把握可能になる。50

**【0114】**

温度検出素子 69 は、電源 62 の温度を測定すると共にその測定結果を制御部 61 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

**【0115】**

正極端子 71 および負極端子 72 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパソコンコンピュータなど）や、電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）などに接続される端子である。電源 62 の充放電は、正極端子 71 および負極端子 72 を介して行われる。

**【0116】**

<2-2. 電動車両>

10

図 5 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、金属製の筐体 73 の内部に、制御部 74 と、エンジン 75 と、電源 76 と、駆動用のモータ 77 と、差動装置 78 と、発電機 79 と、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 と、インバータ 82, 83 と、各種センサ 84 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 78 およびトランスミッション 80 に接続された前輪用駆動軸 85 および前輪 86 と、後輪用駆動軸 87 および後輪 88 とを備えている。

**【0117】**

この電動車両は、エンジン 75 またはモータ 77 のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン 75 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 75 を動力源とする場合、エンジン 75 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して前輪 86 および後輪 88 に伝達される。なお、エンジン 75 の回転力は発電機 79 にも伝達され、その回転力により発電機 79 が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ 83 を介して直流電力に変換され、電源 76 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 77 を動力源とする場合、電源 76 から供給された電力（直流電力）がインバータ 82 を介して交流電力に変換され、その交流電力によりモータ 77 が駆動する。このモータ 77 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 78、トランスミッション 80 およびクラッチ 81 を介して前輪 86 および後輪 88 に伝達される。

20

**【0118】**

なお、図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 77 に回転力として伝達され、その回転力によりモータ 77 が交流電力を発生させるようにもよい。この交流電力はインバータ 82 を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源 76 に蓄積されることが好ましい。

30

**【0119】**

制御部 74 は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 76 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 76 は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になつてもよい。各種センサ 84 は、例えば、エンジン 75 の回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 84 は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどを含んでいる。

40

**【0120】**

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、その電動車両は、エンジン 75 を用いずに電源 76 およびモータ 77 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

**【0121】**

<2-3. 電力貯蔵システム>

図 6 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅および商業用ビルなどの家屋 89 の内部に、制御部 90 と、電源 91 と、スマートメータ 92 と、パワーハブ 93 とを備えている。

50

**【 0 1 2 2 】**

ここでは、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 の内部に設置された電気機器 9 4 に接続されていると共に、家屋 8 9 の外部に停車された電動車両 9 6 に接続可能になっている。また、電源 9 1 は、例えば、家屋 8 9 に設置された自家発電機 9 5 にパワーハブ 9 3 を介して接続されていると共に、スマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して外部の集中型電力系統 9 7 に接続可能になっている。

**【 0 1 2 3 】**

なお、電気機器 9 4 は、例えば、1 または 2 以上の家電製品を含んでおり、その家電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機 9 5 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などの 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 9 6 は、例えば、電気自動車、電気バイクおよびハイブリッド自動車などの 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 9 7 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所および風力発電所などの 1 種類または 2 種類以上である。10

**【 0 1 2 4 】**

制御部 9 0 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 9 1 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 9 1 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ 9 2 は、例えば、電力需要側の家屋 8 9 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給側と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ 9 2 は、例えば、必要に応じて外部と通信しながら、家屋 8 9 における需要・供給のバランスを制御することで、効率的で安定したエネルギー供給を可能とする。20

**【 0 1 2 5 】**

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 9 7 からスマートメータ 9 2 およびパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積されると共に、独立電源である太陽光発電機 9 5 からパワーハブ 9 3 を介して電源 9 1 に電力が蓄積される。この電源 9 1 に蓄積された電力は、制御部 9 0 の指示に応じて、必要に応じて電気機器 9 4 および電動車両 9 6 に供給されるため、その電気機器 9 4 が稼働可能になると共に、電動車両 9 6 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 9 1 を用いて、家屋 8 9 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

**【 0 1 2 6 】**

電源 9 1 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用量が安い深夜に集中型電力系統 9 7 から電源 9 1 に電力を蓄積しておき、その電源 9 1 に蓄積しておいた電力を電気使用量が高い日中に用いることができる。30

**【 0 1 2 7 】**

なお、上記した電力貯蔵システムは、1 戸（1 世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

**【 0 1 2 8 】**

## &lt; 2 - 4 . 電動工具 &gt;

図 7 は、電動工具の構成を表している。この電動工具は、例えば、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。40

**【 0 1 2 9 】**

制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPUなどを含んでいる。電源 1 0 0 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 9 9 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、必要に応じて電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給して可動させるようになっている。

**【 実施例 】****【 0 1 3 0 】**

本技術の具体的な実施例について、詳細に説明する。

**【0131】**

(実験例 1 ~ 13)

図3に示した接着層17と負極14および電解質層16との接着性を簡易的に調べるために、以下の手順により、接着用高分子化合物と電解質用高分子化合物および結着用高分子化合物との接着性を調べた。

**【0132】**

まず、電解質用高分子化合物に対する接着用高分子化合物の接着性を調べた。この場合には、最初に、接着用高分子化合物のフィルム(厚さ = 50 μm)を準備した。この接着用高分子化合物の種類および分子量(重量平均分子量)は、表1に示した通りである。

10

**【0133】**

詳細には、「PVDF」とは、ポリフッ化ビニリデン(ホモポリマー)であると共に、「PAA」とは、ポリアクリル酸(ホモポリマー)である。「共重合体(VDF + MMA)」とは、フッ化ビニリデン(VDF)と無水マレイン酸モノメチル(MMA)との共重合体(コポリマー)であり、そのMMAの導入量(共重合量)は、0.3%(実験例1)または1%(実験例2, 3)である。「混合物(PVDF + PAA)」とは、PVDFとPAAとの混合物であり、その混合比は、重量比でPVDF : PAA = 1 : 1である。「共重合体(ET + MMA)」とは、エチレン(ET)とMMAとの共重合体である。「共重合体(VDF + VDFCl)」とは、VDFと1-クロロ-1-フルオロエチレン(VDFCl)との共重合体である。なお、表1には、各接着用高分子化合物の高分子鎖の種類も併せて示している。

20

**【0134】**

続いて、混合溶媒(炭酸エチレン(EC)および炭酸プロピレン(PC))に電解質塩(LiPF<sub>6</sub>)を溶解させて電解液を調製したのち、その電解液と電解質用高分子化合物とを混合して、前駆溶液を調製した。この場合には、混合溶媒の組成を重量比でEC : PC = 1 : 1、電解質塩の含有量を溶媒に対して1mol/kgとした。また、混合比は、重量比で電解液 : 電解質用高分子化合物 := 45 : 4とした。なお、電解質用高分子化合物としては、高分子鎖として(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>を含むVDFとヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体を用いた。

30

**【0135】**

続いて、前駆溶液を炭酸ジメチル(DMC)で希釈してから加熱してゾルとしたのち、接着用高分子化合物のフィルムの表面に前駆溶液を塗布してからDMCを乾燥(80 × 5分)させて、ゲル状の電解質層16を形成した。

**【0136】**

最後に、電解質層16が常温(23℃)になるまで放置したのち、その電解質層16が接着用高分子化合物のフィルムから剥離するかどうかを調べたところ、表1に示した結果(接着性:ゲル)が得られた。この場合には、人為的に電解質層16を剥離させようとしたにもかかわらずに剥離しなかった場合を「-」、剥離した場合を「×」とした。

**【0137】**

次に、結着用高分子化合物に対する接着用高分子化合物の接着性を調べた。この場合には、最初に、結着用高分子化合物のフィルム(厚さ = 50 μm)を準備した。この結着用高分子化合物の種類は、表1に示したように、極性基としてカルボニル基(>C=O)を含むポリイミド(PI)またはアラミド(AR)である。なお、表1には、各接着用高分子化合物の極性基の種類も併せて示している。

40

**【0138】**

続いて、表1に示した接着用高分子化合物を有機溶剤(N-メチル-2-ピロリドン(NMP))に分散させて、処理溶液を調製した。この場合には、接着用高分子化合物の濃度を10重量%とした。

**【0139】**

続いて、結着用高分子化合物のフィルムの表面に処理溶液を塗布してから乾燥させて、

50

接着用高分子化合物の被膜を形成した。

**【0140】**

最後に、接着用高分子化合物の被膜が結着用高分子化合物のフィルムから剥離するかどうか（接着性）を調べたところ、表1に示した結果（接着性：PI, AR）が得られた。

**【0141】**

**【表1】**

電解質用高分子化合物の高分子鎖： $(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$

結着用高分子化合物の極性基： $>\text{C=O}$

実験 例	接着用高分子化合物				接着性		
	種類	分子量	高分子鎖	極性基	ゲル	PI	AR
1	共重合体 (VDF+MMA)	1000000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	-COOH	○	○	○
2	共重合体 (VDF+MMA)	280000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$		○	○	○
3	共重合体 (VDF+MMA)	500000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$		○	○	○
4	混合物 (PVDF+PAA)	—	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	-COOH	○	○	○
5	PAA	25000	$(-\text{CH}_2\text{-CH}(-\text{COOH})-)_n$	-COOH	×	○	○
6	共重合体 (ET+MMA)	—	$(-\text{CH}_2\text{-CH}_2-)_n$	-COOH	×	○	○
7	PAA	250000	$(-\text{CH}_2\text{-CH}(-\text{COOH})-)_n$	-COOH	×	○	○
8	PVDF	280000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×
9	PVDF	350000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×
10	PVDF	500000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×
11	PVDF	630000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×
12	PVDF	280000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×
13	共重合体 (VDF+VDFCl)	500000	$(-\text{CH}_2\text{-CF}_2-)_n$	—	○	×	×

**【0142】**

まず、接着用高分子化合物と電解質用高分子化合物との接着性に着目してみる。接着性（ゲル）の結果から明らかなように、接着用高分子化合物の高分子鎖と電解質用高分子化合物の高分子鎖とが互いに同じ種類であると、その高分子鎖が異なる種類である場合とは異なり、電解質層16が接着用高分子化合物のフィルムから剥離しなかった。

**【0143】**

また、接着用高分子化合物と結着用高分子化合物との接着性に着目してみる。接着性（PI, AR）の結果から明らかなように、接着用高分子化合物が結着用高分子化合物と同様に極性基を含んでいると、その極性基を含んでいない場合とは異なり、接着用高分子化合物の被膜が結着用高分子化合物のフィルムから剥離しなかった。

**【0144】**

これらの結果から、上記した結着用高分子化合物、電解質用高分子化合物および接着用高分子化合物を用いて二次電池を作製すると、接着層17を利用して負極14と電解質層16とを強固に接着させることができると予想された。

10

20

30

40

50

**【0145】**

(実験例14, 15)

以下の手順により、図1～図3に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

**【0146】**

最初に、正極13を作製した。この場合には、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と炭酸コバルト( $\text{CoCO}_3$ )とをモル比で $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ となるように混合した。続いて、空気中で混合物を $900 \times 5$ 時間焼成して、リチウムコバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )を得た。続いて、正極活物質( $\text{LiCoO}_2$ )91質量部と、正極結着剤(PVDF)3質量部と、正極導電剤(黒鉛)6質量部とを混合して、正極合剤とした。続いて、正極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて帯状の正極集電体13A( $20 \mu\text{m}$ 厚の帯状アルミニウム箔)の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させて、正極活物質層13Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層13Bを圧縮成型した。

10

**【0147】**

次に、負極14を作製した。この場合には、負極活物質(一酸化ケイ素18質量部および不定形炭素で表面コートされた黒鉛72質量部)90質量部と、ポリアミック酸のNMP溶液6質量部(溶媒を除く)と、負極導電剤(板状天然黒鉛)4質量部とを混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤を有機溶剤(NMP)に分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体14A( $15 \mu\text{m}$ 厚の帯状電解銅箔)の両面に負極合剤スラリーを均一に塗布してから乾燥させた。最後に、塗布物を真空で加熱( $425 \times 3$ 時間)した。これにより、負極結着剤である結着用高分子化合物(ポリイミド)が生成されたため、負極活物質層14Bが形成された。

20

**【0148】**

次に、接着層17を形成した。この場合には、接着用高分子化合物として、VDFとMMAとの共重合体(MMAの導入量=1%)を有機溶剤(NMP)に分散させて、処理溶液を調製した。この場合には、接着用高分子化合物の濃度を0.2重量%とした。続いて、負極活物質層14Bの表面に処理溶液を塗布してから熱風乾燥(80)したのち、さらに真空乾燥(200)した。ここでは、比較のために、必要に応じて接着層17を形成しなかった。

30

**【0149】**

次に、電解質層16を形成した。この場合には、溶媒であるECおよびPCを混合したのち、その混合溶媒に電解質塩( $\text{LiPF}_6$ )を溶解させて、電解液を調製した。この場合には、混合溶媒の組成を重量比でEC:PC=1:1、電解質塩の含有量を混合溶媒に対して $1\text{ mol/kg}$ とした。続いて、電解液と、電解質用高分子化合物であるフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体と、有機溶剤(DMC)とを混合して、前駆溶液を調製した。この場合には、混合比を重量比で電解液:電解質用高分子化合物:有機溶剤=45:4:51とした。続いて、前駆溶液を加熱してゾルとしたのち、正極活物質層13Bおよび接着層17のそれぞれの表面に前駆溶液を塗布してから乾燥して、ゲル状の電解質層16を形成した。

40

**【0150】**

最後に、二次電池を組み立てた。この場合には、正極集電体13Aの一端にアルミニウム製の正極リード11を溶接すると共に、負極集電体14Aの一端にニッケル製の負極リード12を溶接した。続いて、電解質層16が形成された正極13と、セパレータ15と、接着層17および電解質層16が形成された負極14と、セパレータ15とをこの順に積層してから長手方向に巻回させた。このセパレータ15は、 $25 \mu\text{m}$ 厚の微多孔性ポリプロピレンフィルムである。こののち、巻回体の巻き終わり部分を保護テープ18(粘着テープ)で固定して、巻回電極体10の前駆体を形成した。続いて、外装部材20の間に前駆体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材20の内

50

部に前駆体を収納した。この外装部材20は、外側から、ナイロンフィルム（厚さ = 30 μm）と、アルミニウム箔（厚さ = 40 μm）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ = 30 μm）とが積層された3層構造のラミネートフィルム（総厚 = 100 μm）である。最後に、前駆体が収納された外装部材20を加熱（80℃）しながら圧縮成型して、正極13および負極14を電解質層16に密着させた。これにより、二次電池が完成した。なお、二次電池を作製する場合には、満充電時にリチウム金属が負極14に析出しないように正極活物質層13Bの厚さを調節した。

#### 【0151】

二次電池を解体して負極14および電解質層16などを取り出したのち、その負極14が電解質層16から剥離するかどうか（接着性）を調べると共に、二次電池のサイクル特性を調べたところ、表2に示した結果が得られた。10

#### 【0152】

サイクル特性を調べる場合には、常温環境中（23℃）で二次電池を1サイクル充放電させて放電容量を測定したのち、同環境中でサイクル数の合計が200サイクルになるまで充放電を繰り返して放電容量を測定した。この結果から、容量維持率（%） = (200サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100を算出した。充電時には、0.7Cの電流で上限電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電したのち、4.2Vの電圧で電流が0.07Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.5Cの電流で終始電圧3.0Vに到達するまで定電流放電した。なお、0.7C、0.07Cおよび0.5Cとは、それぞれ電池容量（理論容量）を10/7時間、100/7時間および2時間で放電しきる電流値である。20

#### 【0153】

【表2】

実験例	接着層	接着性	容量維持率（%）
14	有	○	65
15	無	×	55

30

#### 【0154】

負極14と電解質層16との間に接着層17を挿入しなかった場合には、負極14が電解質層16から容易に剥離してしまった。これに対して、負極14と電解質層16との間に接着層17を挿入した場合には、負極14が電解質層16から剥離しなかった。この結果は、接着層17を介して負極14と電解質層16とが強固に接着されたことを表しており、表1に示した結果とも整合している。

#### 【0155】

また、上記した剥離の有無に伴い、接着層17を挿入した場合には、接着層17を挿入しなかった場合と比較して、容量維持率が高くなった。

#### 【0156】

以上、実施形態および実施例を挙げて本技術について説明したが、本技術は実施形態および実施例で説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、本技術の電極は、キャパシタなどの他の用途に適用されてもよい。40

#### 【0157】

また、例えば、電池構造がラミネートフィルム型であると共に、電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、これに限られない。本技術の二次電池は、円筒型、角型、コイン型またはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても、同様に適用可能である。

#### 【0158】

また、電極反応物質としてLiを用いる場合について説明したが、これに限られない。

50

この電極反応物質は、例えば、NaまたはKなどの他の1族元素でもよいし、MgまたはCaなどの2族元素でもよいし、Alなどの他の軽金属でもよい。本技術の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

#### 【0159】

なお、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

##### (1)

セパレータを介して対向された正極および負極と、

前記負極と前記セパレータとの間に設けられた電解質層と、

前記負極と前記電解質層との間に設けられた接着層とを備え、

10

前記負極は、活物質と、第1高分子化合物とを含み、

前記電解質層は、電解液と、第2高分子化合物とを含み、

前記接着層は、第3高分子化合物とを含み、

前記第1高分子化合物は、極性基を含み、

前記第2高分子化合物は、高分子鎖を含み、

前記第3高分子化合物は、極性基と、前記第2高分子化合物の高分子鎖と同じ高分子鎖とを含む、

二次電池。

##### (2)

前記第1高分子化合物および前記第3高分子化合物の極性基は、酸素(O)および窒素(N)のうちの少なくとも一方を構成元素として含み、

20

前記第2高分子化合物および前記第3高分子化合物の高分子鎖は、ハロゲン化アルキレン基を含む、

上記(1)に記載の二次電池。

##### (3)

前記極性基は、カルボキシル基(-COOH)、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、シアノ基(-CN)およびカルボニル基(-C(=O)-)のうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物および前記第3高分子化合物の高分子鎖は、ジフルオロエチレン基(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)を含む、

30

上記(1)または(2)に記載の二次電池。

##### (4)

前記第1高分子化合物は、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸およびカルボキシメチセルロースのうちの少なくとも1種を含み、

前記第2高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデン、およびフッ化ビニリデンをモノマー単位とする共重合体のうちの少なくとも1種を含み、

前記第3高分子化合物は、マレイン酸エステルとフッ化ビニリデンとの共重合体を含むか、または、ポリフッ化ビニリデンとポリアクリル酸との混合物を含む、

上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の二次電池。

##### (5)

前記活物質は、ケイ素(Si)およびスズ(Sn)のうちの少なくとも一方を構成元素として含む、

上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の二次電池。

##### (6)

リチウムイオン二次電池である、

上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の二次電池。

##### (7)

上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の二次電池と、

その二次電池の使用状態を制御する制御部と、

その制御部の指示に応じて前記二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部とを備えた

50

電池パック。

( 8 )

上記 ( 1 ) ないし ( 6 ) のいずれかに記載の二次電池と、  
その二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、  
その駆動力に応じて駆動する駆動部と、  
前記二次電池の使用状態を制御する制御部とを備えた、  
電動車両。

【 0 1 6 0 】

この他、本技術は、以下のような構成を取ることも可能である。

10

( 9 )

上記 ( 1 ) ないし ( 6 ) のいずれかに記載の二次電池と、  
その二次電池から電力を供給される 1 または 2 以上の電気機器と、  
前記二次電池からの前記電気機器に対する電力供給を制御する制御部とを備えた、  
電力貯蔵システム。

( 1 0 )

上記 ( 1 ) ないし ( 6 ) のいずれかに記載の二次電池と、  
その二次電池から電力を供給される可動部とを備えた、  
電動工具。

( 1 1 )

20

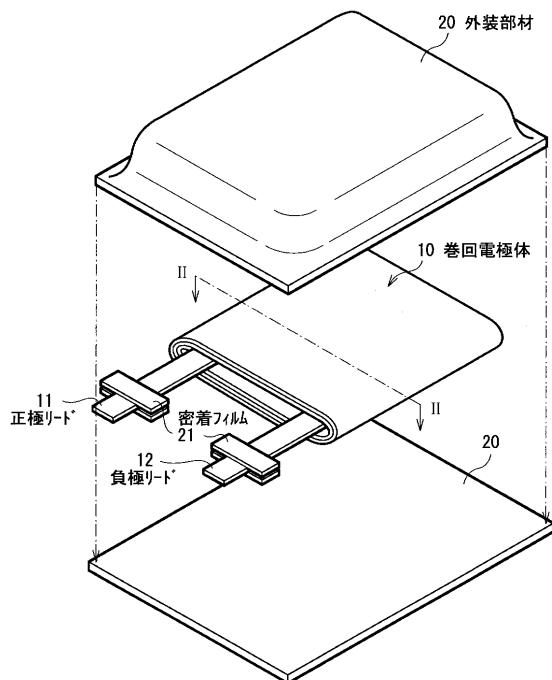
上記 ( 1 ) ないし ( 6 ) のいずれかに記載の二次電池を電力供給源として備えた、  
電子機器。

【 符号の説明 】

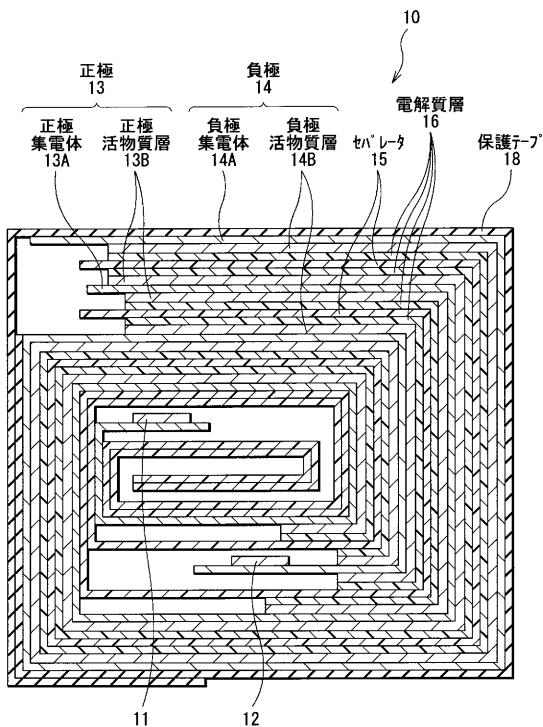
【 0 1 6 1 】

1 0 ... 卷回電極体、 1 3 ... 正極、 1 3 A ... 正極集電体、 1 3 B ... 正極活性物質層、 1 4 ...  
負極、 1 4 A ... 負極集電体、 1 4 B ... 負極活性物質層、 1 5 ... セパレータ、 1 6 ... 電解質層  
、 1 7 ... 接着層、 2 0 ... 外装部材。

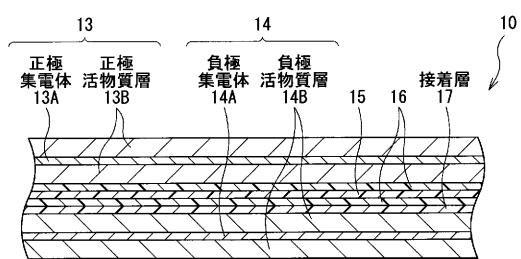
【図1】



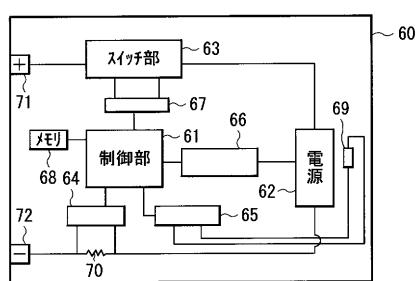
【図2】



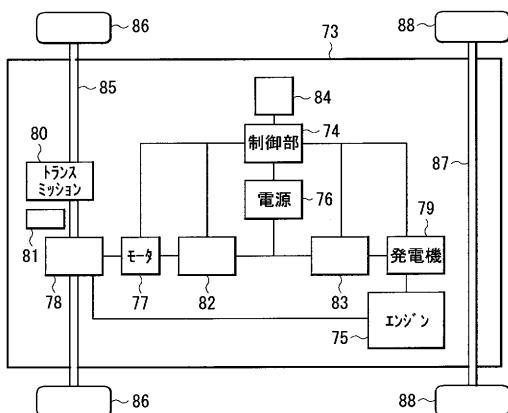
【図3】



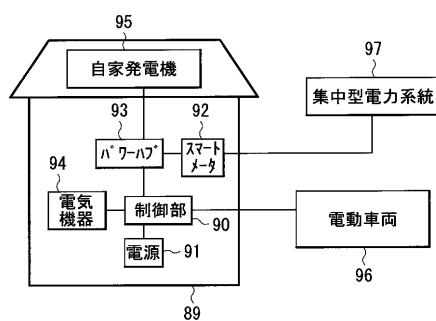
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-124047(JP,A)

特開2011-048990(JP,A)

特開平11-130821(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/058、10/052、10/0565、4/38  
/62

4