

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-168341

(P2017-168341A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0585 (2010.01)	H O 1 M 10/0585	5 H O 1 7
H O 1 M 10/056 (2010.01)	H O 1 M 10/056	5 H O 2 9
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	5 H O 4 0
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
H O 1 M 2/10 (2006.01)	H O 1 M 2/10 E	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-53367 (P2016-53367)
 (22) 出願日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (74) 代理人 100179062
 弁理士 井上 正
 (74) 代理人 100189913
 弁理士 鵜飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池、電池パック、および車両

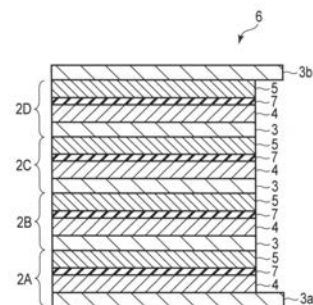
(57) 【要約】

【課題】 優れた出力性能および優れた寿命性能を示す電池、この電池を具備する電池パック、およびこの電池パックを搭載する車両を提供すること。

【解決手段】 実施形態によれば、電池が提供される。電池は、電極積層体を1つ以上具備する。電極積層体は、電解質層と第1の電極層と第2の電極層とを含む。電解質層は、電解質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む。第1の電極層は、第1の活物質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含み、電解質層の一つの面に結着している。第2の電極層は、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含み、電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質とカルボキシシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む電解質層と、第 1 の活物質とカルボキシシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含み前記電解質層の一つの面に結着している第 1 の電極層と、第 2 の活物質と有機溶媒に可溶な第 1 の結着剤とを含み前記電解質層において前記第 1 の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第 2 の電極層とを含む電極積層体を 1 つ以上具備する電池。

【請求項 2】

電解質とカルボキシシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む電解質層と、第 1 の活物質と有機溶媒に可溶な第 1 の結着剤とを含み前記電解質層の一つの面に結着している第 1 の電極層と、第 2 の活物質とカルボキシシルメチルセルロースナトリウム塩とを含み前記電解質層において前記第 1 の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第 2 の電極層とを含む電極積層体を 1 つ以上具備する電池。

10

【請求項 3】

前記電極積層体は、前記第 1 の電極層及び／又は前記第 2 の電極層と接する集電層をさらに含み、前記集電層が導電剤と第 2 の結着剤とを含む請求項 1 又は 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記電極積層体を加圧する電極加圧部材をさらに具備する請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の電池。

【請求項 5】

前記電極積層体を収容し、前記電極加圧部材を兼用する容器をさらに具備する請求項 4 に記載の電池。

20

【請求項 6】

前記電解質が無機固体電解質を含む請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の電池。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の電池を具備する電池パック。

【請求項 8】

通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む請求項 7 に記載の電池パック。

【請求項 9】

複数の前記電池を具備し、前記電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電気的に接続されている請求項 7 又は 8 に記載の電池パック。

30

【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 の何れか 1 項に記載の電池パックを搭載した車両。

【請求項 11】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項 10 に記載の車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の実施形態は電池、電池パック、および車両に関する。

40

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として、電気自動車、電力蓄電、情報機器など様々な分野に広く普及するに至っている。それに伴い、市場からの要求もさらに増し、盛んに研究が進められている。

【0003】

その中でも、その用途を電気自動車等の車両用電源とするには、エネルギー密度が高いこと、つまり単位重量あるいは単位体積あたりの放電容量が大きいことが要求される。

【0004】

その一方で、単位重量あるいは単位体積あたりの放電容量が大きくなればなるほど、安

50

全性に対する要求も高まる。その一つの答えとなるものが全固体二次電池である。全固体二次電池は文字通りこれまでの非水電解質二次電池、すなわち有機系電解液の代わりに固体電解質を用いる二次電池である。有機系電解液は発火性であるため、有機系電解液を用いた場合の安全性を高めるための技術開発が盛んに行われている。それでも、十分な安全性を確保することが難しい。その一方で、全固体二次電池は有機系電解液を使用しないため、発火の可能性がなく、極めて安全な二次電池を形成することが可能となる。

【0005】

さらには、全固体二次電池によると、電解液を使用しないため、集電体の表裏に正極と負極を塗布して得られるバイポーラ構造の電極と、その上に固体電解質を塗布してスタックすることで、バイポーラ電池を好適に形成することができる。このようなバイポーラ電池では、セル内部で電圧を高めることが可能になる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開番号：WO2011/122297

【特許文献2】特開2014-222649号公報

【特許文献3】特開2015-88460号公報

【特許文献4】特開2014-135287号公報

【特許文献5】国際公開番号：WO2013/140565

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

発明が解決しようとする課題は、優れた出力性能および優れた寿命性能を示す電池、この電池を具備する電池パック、およびこの電池パックを搭載する車両を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1の実施形態の一つの態様によれば、電池が提供される。電池は、電極積層体を1つ以上具備する。電極積層体は、電解質層と第1の電極層と第2の電極層とを含む。電解質層は、電解質とカルボキシシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む。第1の電極層は、第1の活物質とカルボキシシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含み、電解質層の一つの面に結着している。第2の電極層は、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含み、電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している。

30

【0009】

第1の実施形態の別の態様によれば、電池が提供される。電池は、電極積層体を1つ以上具備する。電極積層体は、電解質層と第1の電極層と第2の電極層とを含む。電解質層は、電解質とカルボキシシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む。第1の電極層は、第1の活物質とカルボキシシルメチルセルロースナトリウム塩とを含み、電解質層の一つの面に結着している。第2の電極層は、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含み、電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している。

40

【0010】

第2の実施形態によれば、電池パックが提供される。電池パックは、第1の実施形態に係る電池を具備する。

【0011】

第3の実施形態によれば、車両が提供される。車両には、第2の実施形態に係る電池パックが搭載されている。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態に係る一例の電極群。

50

- 【図 2】第 1 の実施形態に係る一例の電池の概略断面図。
【図 3】第 1 の実施形態に係る別の例の電池の部分切欠き斜視図。
【図 4】実施形態に係る一例の態様の電極積層体。
【図 5】第 1 の実施形態に係るさらに別の例の電池の概略断面図。
【図 6】図 5 の A 部の拡大断面図。
【図 7】第 2 の実施形態に係る一例の電池パックの分解斜視図。
【図 8】図 7 の電池パックの電気回路を示すブロック図。
【発明を実施するための形態】
【0013】

バイポーラ構造の電極を作製するにあたって、固体電解質を正極表面および／または負極表面に塗布する際、正極および／または負極に用いた結着剤の種類に応じて、固体電解質を含んだスラリーに用いる結着剤の種類に留意する必要がある。例えば、正極および／または負極において有機溶媒に可溶性結着剤（いわゆる溶剤系のバインダー）が使用されている場合には、固体電解質スラリーの塗布には水溶性の結着剤（いわゆる水系のバインダー）を用いる必要がある。一方で、正極および／または負極において水溶性の結着剤が使用されている場合には、固体電解質スラリーの塗布には有機溶媒に可溶性結着剤を用いる必要がある。

【0014】

また、正極と負極とを、それぞれ集電体の表側と裏側とに形成する場合、一方の電極材料を集電体の表側の面に塗布したあと、塗膜の乾燥を待ってから改めて、その裏側の面にもう一方の電極材料を塗布する必要がある。このようにしてバイポーラ構造の電極を作製する場合、製造効率を向上させることおよび製造コストを抑えることが難しい。また、集電体の表側の面に電極を形成した後、もう一方の電極の材料を塗布する際、集電体をひっくり返す必要があることも、製造効率および製造コストに好ましくない要因となっている。

【0015】

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

【0016】

（第 1 の実施形態）

第 1 の実施形態の一つの態様によれば、電極積層体を 1 つ以上具備する電池が提供される。電極積層体は、電解質層と第 1 の電極層と第 2 の電極層とを含む。電解質層は、電解質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む。第 1 の電極層は、第 1 の活物質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含み、電解質層の一方の面に結着している。第 2 の電極層は、第 2 の活物質と有機溶媒に可溶性第 1 の結着剤とを含み、電解質層の他方の面に結着している。

【0017】

第 1 の実施形態の別の態様によれば、電極積層体を 1 つ以上具備する電池が提供される。電極積層体は、電解質層と第 1 の電極層と第 2 の電極層とを含む。電解質層は、電解質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む。第 1 の電極層は、第 1 の活物質と有機溶媒に可溶性第 1 の結着剤とを含み、電解質層の一方の面に結着している。第 2 の電極層は、第 2 の活物質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含み、電解質層の他方の面に結着している。

【0018】

また、第 1 の実施形態に係る電池は、外装部材および電極端子をさらに具備することができる。液状の溶媒と電解質とを含んだ電解液を含むこともできる。

【0019】

電極積層体は、電解質層と第1の電極層と第2の電極層とを含む。これら電解質層と第1の電極層と第2の電極層とは密着して一体型のユニットを構成している。第1の電極層と第2の電極層とは、それぞれ電解質層の両面に結着されている。

【0020】

第1の電極層は、単に電解質層の面上に配置されているのではなく、第1の電極層と電解質層とは隙間なく密接している。第1の電極層の表面には、陥没している部分や凹凸構造が存在し得るが、電解質層は第1の電極層の表面の陥没を埋めるようにして第1の電極層と接触している。つまり、第1の電極層と電解質層との界面では、第1の電極層の表面形状に追随するように、電解質層の表面が適合している。

【0021】

同様に、第2の電極層は、単に電解質層の面上に配置されているのではなく、第2の電極層と電解質層とは隙間なく密接している。電解質層の表面には、陥没している部分や凹凸構造が存在し得るが、第2の電極層は電解質層の表面の陥没を埋めるようにして電解質層と接触している。つまり、電解質層と第2の電極層との界面では、電解質層の表面形状に追随するように、第2の電極層の表面が適合している。

【0022】

電解質層は、後述する電解質と、結着剤としてのカルボキシルメチルセルロース（CMC）のアンモニウム塩またはナトリウム塩の一方とを含む。電解質層におけるCMCの塩の種類は、第1の電極層と第2の電極層とが含む結着剤の種類によって異なり得る。

【0023】

第1の電極層と第2の電極層とは、それぞれ第1の活物質と第2の活物質とを含む。また、第1の電極層と第2の電極層とは、それぞれ負極層および正極層であり得る。例えば第1の電極層が負極層である場合は、第2の電極層は正極層である。また、この場合、第1の活物質は後述する負極活物質であり、第2の活物質は後述する正極活物質である。或いは、例えば第1の電極層が正極層である場合は、第2の電極層は負極層である。この場合には、第1の活物質が正極活物質であり、第2の活物質が負極活物質である。

【0024】

第1の電極層は、第1の活物質に加えて、結着剤としてカルボキシルメチルセルロース（CMC）のアンモニウム塩、或いは有機溶媒に可溶な第1の結着剤の一方をさらに含む。詳細については後述するが、第1の結着剤としては有機溶媒に対し可溶性を示す1種類、または2種類以上の材料を使用することができる。第1の電極層がカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩（以下「CMCアンモニウム塩」）を含む場合は、電解質層はカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩（以下「CMCナトリウム塩」）を含むことが望ましい。

【0025】

第2の電極層は、第2の活物質に加え、結着剤として有機溶媒に可溶な第1の結着剤、或いはCMCナトリウム塩を含む。第1の電極層がCMCアンモニウム塩を含む場合は、第2の電極層は第1の結着剤を含むことが望ましい。また、第1の電極層が第1の結着剤を含む場合は、第2の電極層はCMCナトリウム塩を含むことが望ましい。さらに、第2の電極層がCMCナトリウム塩を含む場合は、電解質層は、CMCアンモニウム塩を含むことが望ましい。また、第2の電極層は、後述するとおり導電剤をさらに含むことができる。導電剤を含む場合は、第2の電極層の表面に導電剤の少なくとも一部が露出していることが、導電性を確保する点から好ましい。

【0026】

実施形態に係る電池は、上記したように互いに異なる種類の結着剤を含む電解質層と第1の電極層と第2の電極層とを含む電極積層体を具備する。これら電解質層と第1、第2の電極層は、高度に密着して一体型のユニットを構成している。電極積層体がこのように構成されているため、第1の電極層と電解質層と第2の電極層との間のイオン導電率が高い。その結果、このような電極積層体を具備する電池は、優れた出力性能と優れた寿命性能を示す。

10

20

30

40

50

【0027】

電極積層体は、集電層をさらに含むことができる。集電層は、第1の電極層および第2の電極層の少なくとも一方と接触し得る。また、後述するとおり、電極積層体を複数スタックして積層型の電極群を構成する場合がある。このような積層型の電極群において、複数の電極積層体における各々の集電層は、第1の電極層と第2の電極層との両方と接触し得る。

【0028】

また、後述するように、集電層は、金属や合金を含んだ箔を含む集電体であってもよく、或いは導電剤と第2の結着剤とを含む層であってもよい。集電層が箔を含む集電体（集電箔）である場合は、第2の電極層が導電剤を含んでいることが望ましい。第2の電極層中に導電剤が均一に分散していると、第2の電極層と集電箔との間に良好な導電パスが形成されるため、電池内の電気抵抗を低減することができるので好ましい。

【0029】

集電層としての導電剤と第2の結着剤とを含む層とは、例えば後述するように第2の電極層の上に塗布した導電ペーストを乾燥させることで形成した導電性の層である。導電ペーストは、公知の導電剤および結着剤、並びにペーストを塗布できる粘度に調整するための公知の溶媒を含むことができる。

【0030】

第2の電極層の上に導電ペーストを塗布し、このペーストを乾燥させることで集電層を形成した場合には、第2の電極層と集電層との密着性を向上させることができる。これは、第2の電極層の表面に凹凸が存在する場合に、導電ペーストが第2の電極層の表面形状に追随することができるためである。その結果、第2の電極層と集電層との接触抵抗を低減させて、導電性を向上させることができるため好ましい。

【0031】

電極積層体は、電池において電極群として含まれることができる。1つまたは2つ以上の電極積層体を用いて電極群を構成することができる。つまり、電池は、1つの電極群の一体型ユニットを含む単ユニット型の電極群、或いは2つ以上の一体型ユニットをスタックして得られる複数ユニット型の電極群を含むことができる。

【0032】

1つの電極積層体を電極群として用いる場合には、例えば、2つの集電層が第1の電極層の外側と第2の電極層の外側とにそれぞれ配置されている電極積層体を電極群として用いることができる。或いは、このような電極積層体を偏平形状に捲回、または九十九折の形状にするなどして電極群として用いてもよい。または、例えば1つの集電層が第1の電極層或いは第2の電極層の一方の外側に配置されている電極積層体を、偏平形状に捲回する、または九十九折の形状にして電極群として用いることができる。何れの場合も、電極群において最も外側の両面に集電層が配置されるような形態とすることが望ましい。電極積層体を捲回したり、九十九折りにしたりすることで、体積エネルギー密度を高くすることができる。

【0033】

また、2つ以上の電極積層体のユニットをスタックしたものを電極群として用いる場合は、単一のユニットを用いる場合と同様に、スタックの最外層に位置する第1の電極層の外側と第2の電極層の外側との両方に集電層が配置されているスタックを用いてもよく、或いはスタックの最外層に位置する第1の電極層の外側と第2の電極層の外側との一方にのみ集電層が配置されているスタックを用いてもよい。ただし、例えば複数のユニットをスタックしたときに、一つにユニットの正極層と別のユニットの負極層とが接触して短絡を生じることを防ぐために、各ユニットの間に集電層を配置することが望ましい。また、このようにすることで、バイポーラ構造の電極群を構成することができ、セル電圧を向上させることができるため好ましい。何れの場合も、スタックを偏平形状に捲回する、または九十九折にするなどしても良いが、電極群において最も外側の両面に集電層が配置されるような形態とすることが望ましい。

【0034】

実施形態に係る電池は、電極加圧部材をさらに具備することができる。電極加圧部材は、第1の電極層側と第2の電極層側との両面から電極積層体、または電極積層体をスタックした電極群を加圧する。

【0035】

電池が外部からの衝撃を受けるなどして、電池内部に振動が加わった場合などに、電極積層体における層間の密着性が低下する可能性がある。また、電極積層体を捲回または九十折にすることで電極積層体をスタックさせる、或いは2つ以上の電極積層体をスタックして電極群を構成している場合には、第1の電極層および／または第2の電極層とそれと接触するようにスタックされている集電層とが衝撃や振動によって互いにずれて、密着性が低下する可能性がある。密着性が低下すると、電極積層体内の導電パスが少なくなり、電池抵抗が増加し得る。また、優れた出力性能や寿命性能を得られなくなる可能性がある。また、電極群を収容する外装部材として、例えば金属製容器などの導電性の容器を用いた場合には、電極群内でずれが生じた結果、電極群の一部が金属製容器の内面と接触してしまい、電池が短絡するおそれがある。

10

【0036】

さらに、例えば外部からの振動が長期的に加わり続ける場合には、電池の材料から微粒子が剥がれ落ち、この微粒子が電極群における層の間に入ってしまうおそれがある。層間に微粒子が入ってしまった場合には、密着性が低下する結果、電池抵抗が増加する、または優れた出力性能や寿命性能が得られなくなる可能性がある。その上、微粒子が集電層を貫通する結果、正極層と負極層との短絡が生じるおそれがある。

20

【0037】

電極加圧部材を含むことで、電極積層体における層間の密着性の低下を抑制することができる。電極加圧部材は、例えば後述する外装部材を兼ねることができる。電極加圧部材を兼用する外装部材の例は、電池外部よりも内部圧力が小さくなるように密閉された柔軟性のある外装部材を含む。例えば、後述するラミネートフィルムなどの柔軟性のあるフィルムや薄い金属からなる外装部材を用い、電極積層体を収容した後に真空引きを施すことで電極積層体を両面から押さえつけることができる。或いは、適切な内寸を有する剛性の外装部材を電極加圧部材として用いることができる。例えば、電極積層体（または電極群）を、その積層方向への厚みと同等の内寸幅を有する金属缶の中に収容することで、電極積層体（または電極群）を両面から押さえつけることができる。

30

【0038】

或いは、電極加圧部材として、外装部材とは別体の機構を設けることもできる。例えば、電極積層体を両面から固定するモジュールを設けることができる。また、電極積層体をスタックした後、絶縁性テープで巻くこともできる。絶縁性テープを用いた場合は、例えば電極群を収容する外装部材として金属製容器を用いた場合に、絶縁性テープが電極群と金属製容器との電氣的接触を防ぐための絶縁部材を兼ねることができる。

【0039】

以下、負極層、正極層、電解質層、および集電層について詳述する。また、電池の具備することのできる外装部材、電極端子、および電解液についても説明する。

40

【0040】

1) 負極層

実施形態に係る電池において、第1の電極層および第2の電極層の少なくとも一方が負極層となり得る。負極層は、負極活物質（第1の活物質または第2の活物質）と結着剤とを含む。態様によって異なるが、結着剤は、CMCアンモニウム塩、CMCナトリウム塩、または有機溶媒に可溶な第1の結着剤を含む。また、結着剤は、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）などの水系エマルジョンバインダーをさらに含むことができる。

【0041】

また、負極層は、導電剤をさらに含んでもよい。

【0042】

50

負極層に含む負極活物質の種類は、1種類または2種類以上にすることができ、以下のものを含む。

【0043】

負極活物質には、リチウム合金、炭素材料 (LiC_6 、 LiC_2 など)、金属化合物などが含まれる。より好ましい負極活物質には、リチウムチタン酸化物、チタン酸化物、ニオブ酸化物、シリコン酸化物、シリコン、シリコン合金、鉄酸化物 (例えば Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO)、マンガン酸化物 (例えば MnO)、亜鉛酸化物 (例えば ZnO)、金属硫化物が含まれる。

【0044】

リチウム合金は、 Si 、 Al 、 Zn 、 Sn 及び In よりなる群から選択される少なくとも1種類の金属元素を含むことが好ましい。具体例として、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等が挙げられる。リチウムチタン酸化物には、例えば、スピネル構造の $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($-1 \leq x \leq 3$)、ラムスデライド構造の $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1.1+x}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1.07+x}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xTiO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{M1}_{1-y}\text{M2}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M3}_z\text{O}_{14+\delta}$ (M1 は Sr 、 Ba 、 Ca 、及び Mg から選択される少なくとも1種、 M2 は Cs 、 K 、及び Na から選択される少なくとも1種、 M3 は Al 、 Fe 、 Zr 、 Sn 、 V 、 Nb 、 Ta 、及び Mo から選択される少なくとも1種、 $2 \leq x \leq 6$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z \leq 6$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$)、 $\text{Li}_{2+w}\text{Na}_{2-x}\text{M1}_y\text{Ti}_{6-z}\text{M2}_z\text{O}_{14+\delta}$ (M1 は、 Cs 及び K から選択される少なくとも1種、 M2 は、 Zr 、 Sn 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Fe 、 Co 、 Mn 及び Al から選択される少なくとも1種、 $0 \leq w \leq 4$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 < z \leq 6$ 、 δ は $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$) などを用いることができる。上記種類のリチウムチタン酸化物は、 Li 吸蔵放出の際の体積変化が小さい。チタン酸化物には、例えば、アナターゼ構造 TiO_2 、単斜晶系 TiO_2 (B) が挙げられる。ニオブ酸化物には、例えば、 Nb_2O_5 、リチウム吸蔵放出電位が金属リチウムの電位に対して 1.0V よりも貴となる Nb_2TiO_7 などが挙げられる。シリコン酸化物には、例えば、 SiO 、 $\text{Si}-\text{SiO}$ 複合物などが挙げられる。シリコン合金には、例えば、 $\text{Si}-\text{Sn}$ 、 $\text{Si}-\text{Li}$ などが挙げられる。金属硫化物には、例えば、 TiS_2 、 FeS 、 FeS_2 、 NiS 、 MoS_2 などが挙げられる。

【0045】

また、活物質の塩基性および酸性物質に応じて、負極層に pH 調整剤を含ませてもよい。

【0046】

水系エマルジョンバインダーとしては、 SBR の他に、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。負極層は、このような水系バインダーを1種のみ含んでもよく、或いは2種以上を含んでもよい。

【0047】

第1の結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、及びスチレン・ブタジエンゴム、ポリアクリル酸化合物、及びイミド化合物が含まれる。これらの結着剤を、第1の結着剤として単独で用いてもよく、或いは2種以上を第1の結着剤として用いることもできる。

【0048】

導電剤としては、例えばファーネス法やチャンネル法やアセチレン法によって得られるカーボンブラック (ファーネスブラックおよびアセチレンブラックなど) をはじめ、コークス、炭素繊維、黒鉛、金属化合物粉末、金属粉末等を挙げることができる。これらの導電剤を単独で用いてもよく、或いは2種以上を用いてもよい。

【0049】

負極層が CMC アンモニウム塩または CMC ナトリウム塩とこれら CMC の塩以外の水溶性の結着剤 (水系バインダー) とを含む場合は、負極層における負極活物質と CMC の

塩と水系バインダーと導電剤との含有割合は、負極活物質が60重量%以上98.4重量%以下、CMCの塩が0.1重量%以上10重量%以下、その他水系バインダーなどの結着剤が0.5重量%以上10重量%以下、導電剤が1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

【0050】

負極層中のCMCの塩の含有量を0.1重量%以上10重量%以下の範囲にすることで、構造的に影響を受けにくい負極層を得ることができる。より好ましい範囲は0.5重量%以上10重量%以下である。

【0051】

負極層中の水系バインダーの含有量は、0.5重量%以上10重量%以下の範囲にすることが好ましい。これにより、負極層の柔軟性を向上させることができる。より好ましい範囲は0.5重量%以上5重量%以下である。

10

【0052】

上記の場合に、負極層中の導電剤の含有量比率を1重量%以上20重量%以下の範囲にすることで、良好な電子伝導パスを形成し、安定的に充放電を繰り返すことができる。より好ましい範囲は3重量%以上10重量%以下である。

【0053】

負極層が第1の結着剤を含む場合は、負極層における負極活物質と第1の結着剤と導電剤との含有割合は、負極活物質が70重量%以上98重量%以下、第1の結着剤が1重量%以上20重量%以下、導電剤が1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

20

【0054】

第1の結着剤の含有量が1重量%以上であると、負極層とその他の層との優れた結着性を示すことができ、ひいてはサイクル後に更に優れた容量維持率を示すことを期待できる。一方、高容量化の観点から、第1の結着剤の含有量は20重量%以下であることが好ましい。

【0055】

上記の場合に導電剤の含有量が1重量%以上であると、負極層は優れた集電性能を示すことができる。一方、高容量化の観点から、導電剤の含有量は10重量%以下であることが好ましい。

【0056】

負極層の密度は、 3 g/cm^3 以上にすることが望ましい。これは、負極層の密度が 3 g/cm^3 未満であると、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面粗さRa(+)を有する正極を得られない恐れがある。

30

【0057】

負極層の表面粗さRa(+)には、JIS B 0601(1994)またはJIS B 0031(1994)で規定される算術平均粗さRaが使用される。

【0058】

また、負極層を第1の電極層とした場合には、負極層(第1の電極層)と正極層(第2の電極層)との短絡を防ぐために、負極層の最大高さ粗さRzが電解質層の厚み未満であることが望ましい。当該電極層の最大高さ粗さRzが電解質層の厚さ1/2以下であることがより好ましい。

40

【0059】

2) 正極層

実施形態に係る電池において、第1の電極層および第2の電極層の少なくとも一方が正極層となり得る。正極層は、正極活物質(第1の活物質または第2の活物質)と結着剤とを含む。態様によって異なるが、結着剤は、CMCアンモニウム塩、CMCナトリウム塩、または有機溶媒に可溶な第1の結着剤を含む。また、結着剤は、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)などの水系エマルジョンバインダーをさらに含むことができる。

【0060】

また、正極層は、導電剤をさらに含んでもよい。

50

【0061】

正極層に含む正極活物質の種類は、1種類または2種類以上にすることができ、以下のものを含む。

【0062】

正極活物質には、種々の酸化物、硫化物、ポリマー等が含まれる。例えば、二酸化マンガ (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガ複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または Li_xMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウムマンガコバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、スピネル型リチウムマンガニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 、 Li_xCoPO_4 など)、硫酸鉄 (の $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 、 FeSO_4 、など $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ など)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。また、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、イオウ (S)、フッ化カーボンなどの有機材料および無機材料も挙げられる。

10

【0063】

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

20

【0064】

また、正極活物質には、組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.1$ 、 $b+c+d=1$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物を含むことが可能である。リチウムニッケルコバルトマンガ複合酸化物において、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq d \leq 0.5$ であると、高容量を得ることができるため好ましい。

30

【0065】

後述するとおり、電解質層に常温溶融塩を含む非水電解質を用いることができるが、この際には、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 、リチウムマンガ複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物を用いることが、サイクル寿命の観点から好ましい。これは、上記正極活物質と常温溶融塩との反応性が少なくなるためである。

【0066】

水系エマルジョンバインダーとしては、SBRの他に、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。正極層は、このような水系バインダーを1種のみ含んでいてもよく、或いは2種以上を含んでいてもよい。

40

【0067】

第1の結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム、アクリル系ゴム、アクリル系樹脂などが含まれる。これらの結着剤を、第1の結着剤として単独で用いてもよく、或いは2種以上を第1の結着剤として用いることもできる。

【0068】

導電剤としては、例えば、ファーネス法やチャンネル法やアセチレン法によって得られるカーボンブラックをはじめ、コークス、炭素繊維、黒鉛、金属化合物粉末、金属粉末等を挙げることができる。これらの導電剤を単独で用いてもよく、或いは2種以上を用いてもよい。

50

【0069】

正極層がCMCアンモニウム塩またはCMCナトリウム塩とこれらCMCの塩以外の水溶性の結着剤（水系バインダー）とを含む場合は、正極層における正極活物質とCMCの塩と水系バインダーと導電剤との含有割合は、正極活物質が60重量%以上98.6重量%以下、CMCの塩が0.1重量%以上10重量%以下、その他水系バインダーなどの結着剤が0.3重量%以上10重量%以下、導電剤が1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

【0070】

正極層中のCMCの塩の含有量を0.1重量%以上10重量%以下の範囲にすることで、構造的に影響を受けにくい正極層を得ることができる。より好ましい範囲は0.5重量%以上10重量%以下である。

10

【0071】

正極層中の水系バインダーの含有量は、0.3重量%以上10重量%以下の範囲にすることが好ましい。これにより、正極層の柔軟性を向上させることができる。より好ましい範囲は0.5重量%以上5重量%以下である。

【0072】

上記の場合に、正極層中の導電剤の含有量比率を1重量%以上20重量%以下の範囲にすることで、良好な電子伝導パスを形成し、安定的に充放電を繰り返すことができる。より好ましい範囲は3重量%以上10重量%以下である。

【0073】

正極層が第1の結着剤を含む場合は、正極層における正極活物質と第1の結着剤と導電剤との含有割合は、正極活物質が80重量%以上95重量%以下、第1の結着剤が2重量%以上17重量%以下、導電剤が3重量%以上18重量%以下であることが好ましい。

20

【0074】

第1の結着剤の含有量が2重量%以上であると、正極層とその他の層との優れた結着性を示すことができ、ひいてはサイクル後に更に優れた容量維持率を示すことを期待できる。一方、高容量化の観点から、第1の結着剤の含有量は17重量%以下であることが好ましい。

【0075】

上記の場合に導電剤の含有量が3重量%以上であると、正極層は優れた集電性能を示すことができる。一方、高容量化の観点から、導電剤の含有量は18重量%以下であることが好ましい。

30

【0076】

正極層の密度は、 3 g/cm^3 以上にすることが望ましい。これは、正極層の密度が 3 g/cm^3 未満であると、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面粗さ R_a （+）を有する正極を得られない恐れがある。

【0077】

負極層の場合と同様に、正極層の表面粗さ R_a （+）には、JIS B 0601（1994）またはJIS B 0031（1994）で規定される算術平均粗さ R_a が使用される。

40

【0078】

また、正極層を第1の電極層とした場合には、正極層（第1の電極層）と負極層（第2の電極層）との短絡を防ぐために、正極層の最大高さ粗さ R_z が電解質層の厚み未満であることが望ましい。当該電極層の最大高さ粗さ R_z が電解質層の厚さ $1/2$ 以下であることがより好ましい。

【0079】

3) 電解質層

電解質層は、電解質を含む。また、電解質層は、結着剤としてカルボキシルメチルセルロース（CMC）の塩を含むが、態様によってCMCの塩の種類が異なる。上述したとおり、第一の電極層がCMCアンモニウム塩を含む場合は、電解質層はCMCナトリウム塩

50

を含む。第2の電極層がCMCナトリウム塩を含む場合は、電解質層はCMCアンモニウム塩を含む。また、電解質層は、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）などの水系エマルジョンバインダーをさらに含むことができる。

【0080】

電解質としては、例えば、Liイオン導電性を有する無機固体粒子などの固体電解質を用いることができる。電解質層の含む電解質は、1種であってもよく、或いは2種以上であってもよい。Liイオン導電性を有する無機固体粒子には、Liイオン導電性が高く耐還元性の高さや、電気化学窓が広い利点があることから、ガーネット型構造の無機固体粒子を用いることが好ましい。ガーネット型構造の無機固体粒子として $\text{La}_{5+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ （AはCa, Sr, 及びBaの少なくとも1種、MはNb及びTaの少なくとも1種）、 $\text{Li}_3\text{M}_{2-x}\text{L}_2\text{O}_{12}$ （MはTa及びNbの少なくとも1種、LはZr）、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が挙げられる。中でも $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ はLiイオン導電性（イオン伝導性）が高く、電気化学的に安定なため放電性能とサイクル寿命性能に優れ、さらに、後述するように液状非水電解質として用いた場合には、微粒子化しても有機溶媒に対して化学的に安定な利点がある。xは0～0.5の範囲が好ましい。

10

【0081】

また、固体電解質の他の例としては、酸化チタン、水酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、酸化鉄、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、ギブサイト、ベーマイト、パイライト、酸化マグネシウム、シリカ、酸化ジルコニウム、水酸化マグネシウム、シリカ、チタン酸バリウム、四ホウ酸リチウム、タンタル酸リチウム、雲母、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、および沸石などを挙げることができる。

20

【0082】

固体電解質は、例えば電解質を高分子材料に溶解し、固体化することによって調製される高分子固体電解質、或いはLiイオン伝導性を有する固体物質である無機固体電解質を含む。

【0083】

上記のような固体電解質を用いれば、液状の非水電解質を電池に用いる必要はない。イオン伝導性をさらに向上させるために、電解質と有機溶媒とを含んだ液状の非水電解質、または液状非水電解質と高分子材料とを複合化したゲル状非水電解質を用いてもよい。液状非水電解質および／またはゲル状非水電解質は、例えば電解質層に含浸され得る。

30

【0084】

液状非水電解質は、電解質を0.5モル/L以上2.5モル/L以下の濃度で有機溶媒に溶解したものであることが好ましい。

【0085】

電解質の例には、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 ）、及びビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）のようなリチウム塩、及び、これらの混合物が含まれる。電解質は、高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、 LiPF_6 が最も好ましい。

40

【0086】

有機溶媒の例には、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネートのような環状カーボネート；ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）のような鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン（THF）、2メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）、ジオキソラン（DOX）のような環状エーテル；ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）のような鎖状エーテル；γ-ブチロラクトン（GBL）、アセトニトリル（AN）、及びスルホラン（SL）が含まれる。これらの有機溶媒は、単独で

50

、又は混合溶媒として用いることができる。

【0087】

高分子材料の例には、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、及びポリエチレンオキサイド（PEO）が含まれる。

【0088】

或いは、非水電解質として、Liイオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）を用いてもよい。

【0089】

常温溶融塩（イオン性融体）は、有機物カチオンとアニオンとの組合せからなる有機塩の内、常温（15～25℃）で液体として存在し得る化合物を指す。常温溶融塩には、単体で液体として存在する常温溶融塩、電解質と混合させることで液体となる常温溶融塩、有機溶媒に溶解させることで液体となる常温溶融塩が含まれる。一般に、非水電解質電池に用いられる常温溶融塩の融点は、25℃以下である。また、有機物カチオンは、一般に4級アンモニウム骨格を有する。

【0090】

電解質層中のCMCの塩（CMCアンモニウム塩、またはCMCナトリウム塩）の含有量は、電解質層の重量に対し、0.1重量%以上30重量%以下の範囲にすることが好ましい。より好ましい範囲は0.5重量%以上10重量%以下である。

【0091】

水系エマルジョンバインダーとしては、SBRの他に、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。電解質層は、このような水系バインダーを1種のみ含んでいてもよく、或いは2種以上を含んでいてもよい。これら水系バインダーの電解質層における含有量は、電解質層の重量に対し0.1重量%以上10重量%の範囲にすることが好ましい。この範囲内であれば、電解質層の柔軟性を向上させることができる。より好ましい範囲は0.5重量%以上5重量%以下である。

【0092】

4) 集電層

集電層は、集電体としての箔（集電箔）、または導電剤と第2の結着剤を含み得る。

【0093】

集電箔としては、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、それぞれの合金箔などを使用することができる。集電箔は、例えば第1の電極層と電解質層と第2の電極層とを含んだ電極積層体のユニット、または複数の電極積層体ユニットをスタックした電極群において、最外層に位置する第1の電極層と第2の電極層とのそれぞれと接するように配置することで、リード接続用の集電体とすることもできる。

【0094】

また、導電剤と第2の結着剤とを含んだ導電ペーストを電極積層体の上に塗布して乾燥させることで集電層を形成する場合は、導電剤として公知のものをを用い、第2の結着剤として公知の結着剤を用いることができる。導電ペーストの例として、銀ペースト、カーボンペースト、銅ペースト、金ペースト、アルミペースト、錫ペースト、及びこれらの混合ペーストが挙げられる。なお、導電ペーストを用いて集電層を形成する場合でも、電極積層体の最外層に塗布して形成したものをリード接続用の集電体としても用いることができる。

【0095】

5) 外装部材

外装部材としては、例えば板厚0.5mm以下の金属製容器や、板厚0.2mm以下のラミネートフィルム製容器を用いることができる。金属製容器として、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなり、角形、円筒形の形状の金属缶を用いることができる。金属製容器の板厚は、0.2mm以下にすることがより望ましい。

【0096】

金属製容器を構成するアルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元

10

20

30

40

50

素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量は1%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、放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0097】

また、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属缶は、平均結晶粒径が50 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは30 μm 以下である。更に好ましくは5 μm 以下である。平均結晶粒子を50 μm 以下とすることによって、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属缶の強度を飛躍的に増大させることができるため、より一層缶を薄肉化することが可能になる。その結果、軽量かつ高出力で長期信頼性に優れるため、車載用に適切な電池を実現することができる。

10

【0098】

ラミネートフィルムには、例えば金属箔が樹脂フィルムで被覆された多層フィルムを使用することができる。樹脂として、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート (PET) などの高分子を用いることができる。

【0099】

6) 電極端子

電極端子 (電極リード) は、リチウムのイオン化電位に対し0.4 V以上3 V以下 (vs. Li / Li^+) の電位範囲における電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することが好ましい。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、およびアルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、リード接続用の集電体と同様の材料が好ましい。

20

【0100】

図1を用いて、第1の実施形態に係る電極群の一例を説明する。ここでは、第1の電極層が負極層であり、第2の電極層が正極層である例について説明するが、実施形態はこの態様に限られず、例えば第1の電極層が正極層であり、第2の電極層が負極層である形態も含む。

【0101】

図1に示す電極群6は、電極積層体2A~2Dとリード接続用の集電体3aと3bとを含む。各電極積層体2A~2Dでは、集電層3と、負極層4と、電解質層7と、正極層5とがこの順番に積層されている。電極積層体2Aの集電層3は、リード接続用の集電体3aを兼用する。電極積層体2A~2Dは、一方の電極積層体の正極層5と他方の電極積層体の負極層4との間に集電層3が位置するように積層されている。図1において最上部に位置する電極積層体2Dの正極層5の上に、リード接続用の集電体3bが配置されている。

30

【0102】

なお、図1では、リード接続用の集電体3aおよび3bの幅が、その他の集電層3並びに負極層4、正極層5、および電解質層7の幅より長く図示されているが、これらリード接続用の集電体3aおよび3bの幅と、その他の集電層3並びに負極層4、正極層5、および電解質層7の幅とが等しくてもよい。また、上述したとおり電極群の形態によっては、最上段のリード接続用の集電体3bを省略することができる。

40

【0103】

また、図1では、電極積層体2A乃至2Dの4つの電極積層体を図示したが、電極群に含まれる電極積層体の数は、4つに限られず、1つ乃至3つ或いは5つ以上であってもよい。

【0104】

図2は、第1の実施形態に係る電池の一例を示す模式図である。

【0105】

図2に示すように、電池30は、外装部材31と扁平状の捲回電極群6と負極端子36と正極端子37とを具備する。外装部材41は、例えば金属製の缶、または2枚の樹脂層とこれらの間に介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる袋状の容器である。

50

扁平状の捲回電極群 6 は、外装部材 4 1 内に収容され、例えば図 1 に示したスタック型の電極群 6 を扁平形状に捲回したものである。或いは、電極積層体の単一ユニットを捲回したものを捲回電極群 6 として用いることもできる。負極端子 3 6 は、図 1 に示したリード接続用の集電体 3 a と接続されており、正極端子 3 7 は、リード接続用の集電体 3 b と接続されている。図示しないが、負極端子 3 6 および正極端子 3 7 の、それぞれリード接続用の集電体 3 a および 3 b と接続されていない先端は、外装部材 3 1 の外部に引き出されている。また、電池 3 0 は、外装部材 3 1 に収容された非水電解質（図示せず）を具備することもできる。

【0106】

図 3 は、第 1 の実施形態に係る電池の別の例を模式的に示す部分切欠き斜視図である。図示する電池 4 0 は、平らな電極群をスタックした構造を有する。電池 4 0 は、外装部材 4 1 と、電極群 6 と、負極端子 4 6 と、正極端子 4 7 とを具備する。外装部材 4 1 は、例えば 2 枚の樹脂層とこれらに介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。電極群 6 は、例えば図 1 に示したスタック型の電極群 6 である。負極端子 4 6 は、図 1 に示したリード接続用の集電体 3 a と接続されており、正極端子 4 7 は、リード接続用の集電体 3 b と接続されている。図 3 に示すとおり、正極端子 4 6 と負極端子 4 7 とは、外装部材 4 1 の外部へと双方反対方向へ引き出されている。或いは、正極端子 4 6 と負極端子 4 7 とは、外装部材 4 1 の同じ辺から引き出されていてもよい。また、電池 4 0 は、外装部材 4 1 に収容された非水電解質（図示せず）を具備することもできる。

【0107】

図 4～6 を用いて、実施形態に係るさらに別の例の電池を説明する。

【0108】

図 4 は、実施形態に係る電池が具備することのできる九十九型電極群の一例を示す模式図である。図 5 は、図 4 に示す九十九型電極群を具備する電池の模式的な概略断面図である。図 6 は、図 5 の A 部を示す拡大断面図である。

【0109】

図 4 に示す九十九型電極群 1 1 は、例えば図 1 に示すスタック型の電極群 6 を九十九折りにして得られた電極群である。或いは、九十九型電極群 1 1 は、電極積層体の単一ユニットを九十九折りにしたものであってもよい。図 4 に示すとおり九十九型電極群 1 1 では、1 つの板体（例えば電極群 6）が一方向に所定の長さで複数に区分けされ、各区分け部分 8 間を順次、互い違いにそれぞれ折り曲げて九十九折り状に折り畳んで重ねられている。このように電極群を九十九折りにすることで、エネルギー密度を向上させることができる。

【0110】

図 5 に示す電池 5 0 は、ほぼ箱形の外装部材 5 1 と、この外装部材 5 1 内に収納された九十九型電極群 1 1 とを有する。ここで、九十九型電極群 1 1 は、図 4 に示したものであり得る。外装部材 5 1 は、例えば 2 枚の樹脂層とこれらに介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。外装部材 5 1 の内周面には、例えば不織布や、樹脂材料などの絶縁部材 5 2 が配設されている。なお、例えば区分け部分 8 間の密着性を向上させるために、区分け部分 8 に対して垂直の方向に沿って上下から九十九型電極群 1 1 に圧力をかける際、電極加圧部材として絶縁性テープを用いた場合は、絶縁部材 5 2 を省略することができる。

【0111】

九十九型電極群 1 1 の外周端近傍において、正極端子 5 7 はリード接続用の集電体 3 b に接続され、負極端子 5 6 はリード接続用の集電体 3 a に接続されている。これらの負極端子 5 6 及び正極端子 5 7 は、外装部材 5 1 の図示しない開口部から外部に延出されている。外装部材 5 1 の開口部を、負極端子 5 6 及び正極端子 5 7 を挟んでヒートシールすることにより九十九型電極群 1 1 を完全密封している。また、電池 5 0 は、外装部材 5 1 に収容された非水電解質（図示せず）を具備することもできる。

【0112】

10

20

30

40

50

図 6 に示すとおり、九十九型電極群 1 1 における一つの区分け部分 8 において、スタックされた電極積層体 2 A ~ 2 D が含まれている。また、図 6 の下部が示すように、一つの区分け部分 8 とそれと隣接する区分け部分 8 との接面では、集電層 3 が 2 層続けて重なり得る。さらに、図 6 の最下部の示す電極積層体 2 A における集電層 3 と負極層 4 と電解質層 7 と正極層 5 との順序が、その他の電極積層体 2 A ~ 2 D における各層とは逆の順序となっていることがわかる。このように、九十九型電極群 1 1 における隣接する区分け部分 8 の間では、電極積層体 2 A ~ 2 D における各層の順序が逆になる。

【0113】

また、図 6 では、区分け部分 8 の含む電極積層体として、電極積層体 2 A 乃至 2 D の 4 つの電極積層体を図示したが、区分け部分 8 に含まれる電極積層体の数は、4 つに限られず、1 つ乃至 3 つ或いは 5 つ以上であってもよい。

10

【0114】

<製造方法>

次に、電極積層体の作製方法の例を説明する。

【0115】

実施形態に係る電極積層体の一つの態様の作製方法は、集電体層の上に第 1 の活物質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩（CMC アンモニウム塩）とを含んだ第 1 の電極材料スラリーを塗布し、この第 1 の電極材料スラリーを乾燥させて第 1 の電極層を形成することと、この第 1 の電極層の上に電解質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩（CMC ナトリウム塩）とを含んだ電解質材料スラリーを塗布し、この電解質材料スラリーを乾燥させて電解質層を形成することと、この電解質層の上に第 2 の活物質と有機溶媒に可溶な第 1 の結着剤とを含んだ第 2 の電極材料スラリーを塗布し、この第 2 の電極材料スラリーを乾燥させて第 2 の電極層を形成することを含む。

20

【0116】

先ず、第 1 の活物質と CMC アンモニウム塩とを含んだ第 1 の電極材料スラリーを調製する。第 1 の電極材料スラリーは、カルボキシルメチルセルロース（CMC）以外の水溶性の結着剤（スチレン・ブタジエンゴム（SBR）などの水系エマルジョンバインダー）および導電剤をさらに含んでもよい。第 1 の電極層として負極層を形成する場合には、第 1 の活物質として上述した負極活物質を用い、導電剤として負極層に用いることのできる導電剤を用いる。また、第 1 の電極層として正極層を形成する場合には、第 1 の活物質として上述した正極活物質を用い、導電剤として正極層に用いることのできる導電剤を用いる。

30

【0117】

スラリーを調製する際、例えば一時に全部の材料を混合しても良いが、結着剤としてのカルボキシルメチルセルロースの塩を先ず水に溶解させてから、その他の材料を順次加えながら混合することで、電極層における CMC の塩の分布を均等にすることができるため、好ましい。また、導電剤としての炭素系材料などは疎水性であるため、純水に直接投入した場合に凝集してしまい、良好に分散させることができない恐れがある。このような疎水性の材料の投入に先駆けて CMC の塩を水中に溶解させることで、分散性を確保することができる。これは、極性分子である CMC の塩が疎水性材料の表面に付着することで、凝集を防ぐためと考えられる。また、CMC の塩以外の水溶性の結着剤（水系バインダー）は、混合溶液にその他の材料を混合してから、最後に加えることがより好ましい。なお、スラリーの溶媒としては、水を含んだ溶媒を用いることができ、例えば純水および水溶液を用いることができる。

40

【0118】

第 1 の電極材料スラリーに含ませる第 1 の活物質と、CMC の塩と、その他の水溶性の結着剤（水系バインダー）と、導電剤との混合比を次のとおりにすることが好ましい。

【0119】

第 1 の電極層として負極層を形成する場合には、スラリーにおける第 1 の活物質（負極活物質）の含有量は、60 重量%以上 98.4 重量%以下であることが好ましい。CMC

50

の塩の含有量は、0.1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。導電剤の含有量は、1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。水系バインダーの含有量は、0.5重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

【0120】

第1の電極層として正極層を形成する場合には、スラリーにおける第1の活物質（正極活物質）の含有量は、60重量%以上98.6重量%以下であることが好ましい。CMCの塩の含有量は、0.1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。導電剤の含有量は、1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。水系バインダーの含有量は、0.3重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

【0121】

CMCの塩の含有量が0.1重量%以上であると、スラリーの粘性を上げることができ、その他の材料の分散性を上げて、分散状態を維持しやすくなるため、優れた電池性能を示すことができる。一方、スラリー粘性が高すぎるとハンドリングが難しくなることから、CMCの塩の含有量は10重量%以下であることが好ましい。

【0122】

導電剤の含有量が1重量%以上であると、第1の電極層は優れた集電性能を示すことができる。一方、高容量化の観点から、導電剤の含有量は20重量%以下であることが好ましい。

【0123】

水系バインダーの含有量が、負極層を形成する場合には0.5重量%以上、正極層を形成する場合には0.3重量%以上であると、第1の電極層と集電体との優れた結着性を示すことができ、電池の寿命性能が優れることを期待できる。一方、高容量化の観点から、水系バインダーの含有量は10重量%以下であることが好ましい。

【0124】

調整した第1の電極材料スラリーを、例えば集電層としての集電体の片面に塗布する。第1の電極材料スラリーを塗布する方法としては、ダイヘッド式、ナイフ式（カンマ式）、グラビア式、マイクログラビア式、スクリーン印刷法などを用いて塗布することができる。

【0125】

次いで、塗布したスラリーの塗膜を乾燥させることで第1の電極層を形成する。ここで、塗膜を完全乾燥させることが望ましい。CMCアンモニウム塩は、完全乾燥させた後は、水に再溶解しない。そのため、第1の電極層を形成する際、塗膜を完全乾燥させることで、その上に水を含んだスラリーを塗布しても、第1の電極層の構造に対する影響が抑えられる。

【0126】

第1の電極層を形成する方法の一例を具体的に説明する。この例では、供給ローラーから巻き取りローラーへと集電体を搬送し、この際、供給ローラーから供給される集電体に対し、ダイヘッド式の方法でスラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、上に塗膜が形成された集電体を巻き取りローラーにより巻き取るローラーとローロールプロセスを用いる。集電体をローラーとローロールにて搬送させ、その上にダイヘッドから吐出させたスラリーを、塗膜の厚さが所望の厚さとなるように調整して塗布する。ここで、集電体の搬送速度およびダイヘッドからの吐出量にて厚さを調整することができる。集電体に塗布されたスラリーは、そのまま搬送経路上に設置された乾燥炉に入り、最初は数十度から温度を上げていき、最後は100℃を超える温度にて乾燥される。炉に入っている時間は全体で1秒以上10分以下であることが好ましい。

【0127】

第1の電極材料スラリーの塗膜を完全乾燥できたことを、次のようにして確認することができる。乾燥させた第1の電極層が形成された集電体を、100℃以上130℃以下に設定した恒温槽に30分以上120分以下保存する。この際、保存前と保存後の重量変化を確認し、保存前の重量に対する重量変化が0.1%以下である場合は、完全乾燥できて

10

20

30

40

50

いると判断できる。恒温槽に保存する代わりに、第1の電極層が形成された集電体を100℃以上130℃以下に設定したホットプレート上に乗せてもよい。

【0128】

次に、以上のとおり形成した第1の電極層の上に、電解質層を形成する。具体的には、電解質とCMCナトリウム塩とを含んだ電解質材料スラリーを塗布し、この塗膜を乾燥させることで電解質層を形成する。また、電解質材料スラリーは、カルボキシルメチルセルロース(CMC)の塩以外の水溶性の結着剤(SBRなどの水系エマルジョンバインダー)を含んでいてもよい。

【0129】

第1の電極材料スラリーと同様に、電解質材料スラリーを調製する際、例えば一時に全部の材料を混合しても良いが、CMCの塩を先ず水に溶解させてから、その他の材料を順次加えながら混合することが好ましい。また、水系バインダーは、混合溶液にその他の材料を混合してから、最後に加えることがより好ましい。なお、スラリーの溶媒としては、水を含んだ溶媒を用いることができ、例えば純水および水溶液を用いることができる。

10

【0130】

電解質材料スラリーにおけるCMCの塩の含有量は、スラリーに含める材料(溶媒を除く)に対して0.1重量%以上30重量%以下であることが好ましい。また、その他の水系バインダーの含有量は、0.1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

【0131】

CMCの塩の含有量が0.1重量%以上であると、スラリーの粘性を上げることができ、その他の材料の分散性を上げて、分散状態を維持しやすくなるため、優れた電池性能を示すことができる。一方、スラリー粘性が高すぎるとハンドリングが難しくなることから、CMCの塩の含有量は30重量%以下であることが好ましい。より好ましい範囲は、0.5重量%以上10重量%以下である。

20

【0132】

水系バインダーの含有量が0.1重量%以上であると、電解質層と第1の電極層との優れた結着性を示すことができ、電池の寿命性能が優れることを期待できる。一方、水系バインダーの含有量を10重量%以下にすることで、電解質層の柔軟性を向上させることができる。より好ましい範囲は、0.5重量%以上10重量%以下である。

【0133】

上述したとおり、第1の電極層の結着剤としてのCMCアンモニウム塩は、完全乾燥後は水に溶解しない。そのため、その上に塗布する電解質材料スラリーの溶媒が水を含んでいても、第1の電極層に影響しない。なお、CMCアンモニウム塩と併せて結着剤として第1の電極層が含み得るSBRなどの水系バインダーは水に再溶解するが、CMCアンモニウム塩が第1の電極層の骨格を維持するため、第1の電極層は構造的な影響をほとんど受けない。

30

【0134】

一方で、CMCアンモニウム塩は、N-メチルピロリドン(NMP)などの有機溶媒の浸漬により膨潤する。そのため、CMCアンモニウム塩を含んだ第1の電極層の上に塗布するスラリーの溶媒として有機溶媒を用いると、第1の電極層の構造に大きく影響するおそれがあり、望ましくない。

40

【0135】

電解質材料スラリーを第1の電極層の上に塗布する方法として、第1の電極材料スラリーと同様に、ダイヘッド式、ナイフ式(カンマ式)、グラビア式、マイクログラビア式、スクリーン印刷法などを用いることができる。

【0136】

電解質層は、例えば集電体の上に第1の電極層を形成すると同様にして、第1の電極層の上に形成することができる。具体的な例では、上記具体例にて作製できる、その上に第1の電極層が形成された集電体をローラーtoローラーにて搬送させ、第1の電極層の上にダイヘッドから吐出させた電解質材料スラリーを、塗膜の厚さが所望の厚さとなるよう

50

に調整して塗布する。第1の電極材料スラリーの場合と同様に、集電体の搬送速度およびダイヘッドからの吐出量にて厚さを調整することができる。集電体上の第1の電極層に塗布されたスラリーは、そのまま搬送経路上に設置された乾燥炉に入り、最初は数十度から温度を上げていき、最後は100℃を超える温度にて乾燥される。炉に入っている時間は全体で1秒以上10分以下であることが好ましい。

【0137】

続いて、形成した電解質層の上に第2の電極層を形成する。具体的には、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含んだ第2の電極材料スラリーを塗布し、この塗膜を乾燥させることで第2の電極層を形成する。

【0138】

第2の電極材料スラリーの溶媒としては、第1の結着剤を溶解させることのできるものを用いる。例えば、N-メチルピロリドン（NMP）などの上述した負極層および正極層に用いることのできる第2の結着剤を溶解させるのに適切な有機溶媒を選択して用いることができる。また、第1の電極層として負極層を形成した場合には、第2の活物質として上述した正極活物質を用い、導電剤として正極層に用いることのできる導電剤を用いることで、第2の電極層としての正極層を形成できる。第1の電極層として正極層を形成した場合には、第2の活物質として上述した負極活物質を用い、導電剤として負極層に用いることのできる導電剤を用いることで、第2の電極層としての負極層を形成できる。

【0139】

一方で、第2の電極材料スラリーは、CMCアンモニウム塩およびCMCナトリウム塩のいずれものカルボキシルメチルセルロースの塩も含まないことが望ましい。上述したとおり、CMCアンモニウム塩は有機溶媒によって膨潤するため、第2の電極材料スラリーにCMCアンモニウム塩が含まれていると、スラリーの流動性や均質性が低下するおそれがあり、望ましくない。CMCナトリウム塩は、有機溶媒に溶解せず、形成される第2の電極層のエネルギー密度を低下させる要因となり得る。そのため、第2の電極材料スラリーにCMCナトリウム塩を含むことが望ましくない。

【0140】

第2の電極材料スラリーに含ませる第2の活物質と、導電剤と、第1の結着剤との混合比を次のとおりにすることが好ましい。

【0141】

第2の電極層として正極層を形成する場合には、スラリーにおける第2の活物質（正極活物質）の含有量は、80重量%以上95重量%以下であることが好ましい。導電剤の含有量は、3重量%以上16重量%以下であることが好ましい。第1の結着剤の含有量は、2重量%以上17重量%以下であることが好ましい。

【0142】

また、第2の電極層として負極層を形成する場合には、スラリーにおける第2の活物質（負極活物質）の含有量は、70重量%以上98重量%以下であることが好ましい。導電剤の含有量は、1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。第1の結着剤の含有量は、1重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

【0143】

導電剤の含有量が上記範囲内にあると、第2の電極層は優れた集電性能を示すことができ、且つ高い容量を示すことができる。

【0144】

第1の結着剤の含有量が上記範囲内にあると、第2の電極層と電解質層との優れた結着性を示すことができるため、電池の寿命性能が優れることを期待でき、且つ高い容量を示すことができる。

【0145】

電解質層の結着剤としてのCMCナトリウム塩は、有機溶媒に溶解しない。そのため、CMCナトリウム塩を結着剤として含んだ電解質層の上に塗布する第2の電極材料スラリーが有機溶媒を含んでいても、電解質層に影響しない。一方で、CMCナトリウム塩は、

10

20

30

40

50

乾燥後も水に再溶解するため、ＣＭＣナトリウム塩を含んだ電解質層の上に塗布するスラリーの溶媒に水を含むと、電解質層と第２の電極層とが相溶してしまうことになるため望ましくない。

【０１４６】

第２の電極材料スラリーを電解質層の上に塗布する方法として、第１の電極材料スラリーおよび電解質材料スラリーと同様に、ダイヘッド式、ナイフ式（カンマ式）、グラビア式、マイクログラビア式、スクリーン印刷法などを用いることができる。

【０１４７】

第２の電極層は、例えば第１の電極層および電解質層の形成と同様にして、ローラーとローロールプロセスを用いて形成することができる。具体的な例では、上記具体例にて作製できる、その上に第１の電極層と電解質層がこの順に形成された集電体をローラーとローロールにて搬送させ、電解質層の上にダイヘッドから吐出させた電解質材料スラリーを、塗膜の厚さが所望の厚さとなるように調整して塗布する。第１の電極材料スラリーおよび電解質材料スラリーの場合と同様に、集電体の搬送速度およびダイヘッドからの吐出量にて厚さを調整することができる。電解質層上に塗布されたスラリーは、そのまま搬送経路上に設置された乾燥炉に入り、乾燥される。乾燥炉の適切な設定温度は、スラリーに使用する有機溶媒によって異なるが、例えば、ＮＭＰを用いた場合には、最初は数十度から温度を上げていき、最後は１３０℃を超える温度にて乾燥させる。炉に入っている時間は全体で１秒以上１０分以下であることが好ましい。

【０１４８】

以上の作製方法により、第１の電極活物質とＣＭＣアンモニウム塩とを含んだ第１の電極層と、電解質とＣＭＣナトリウム塩とを含んだ電解質層と、第２の電極活物質と有機溶媒に可溶な第１の結着剤とを含んだ第２の電極層とがこの順番に並んで一体型に構成された電極積層体のユニットを集電体の上に形成することができる。

【０１４９】

以上の例では、結着剤としてＣＭＣアンモニウム塩を含んだ第１の電極層、結着剤としてＣＭＣナトリウム塩を含んだ電解質層、結着剤として有機溶媒に可溶な第１の結着剤を含んだ第２の電極層の順で各層を形成して、実施形態の一つの態様に係る電極積層体を作製した。実施形態の別の態様に係る電極積層体を、例えば以下のようにして作製することができる。具体的には、有機溶媒に可溶な第１の結着剤を含んだ第１の電極層、結着剤としてＣＭＣアンモニウム塩を含んだ電解質層、結着剤としてＣＭＣナトリウム塩を含んだ第２の電極層の順で各層を形成して、一体型の電極積層体のユニットを作製することができる。

【０１５０】

即ち、実施形態に係る電極積層体の別の態様の作製方法は、集電体層の上に第１の活物質と有機溶媒に可溶な第１の結着剤とを含んだ第１の電極材料スラリーを塗布し、この第１の電極材料スラリーを乾燥させて第１の電極層を形成することと、この第１の電極層の上に電解質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩（ＣＭＣアンモニウム塩）とを含んだ電解質材料スラリーを塗布し、この電解質材料スラリーを乾燥させて電解質層を形成することと、この電解質層の上に第２の活物質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩（ＣＭＣナトリウム塩）とを含んだ第２の電極材料スラリーを塗布し、この第２の電極材料スラリーを乾燥させて第２の電極層を形成することを含む。

【０１５１】

先ず、第１の活物質と有機溶剤に可溶な第１の結着剤とを含んだ第１の電極層を作製する。ここで、この態様における第１の電極材料スラリーとして、先に説明した態様の第２の電極材料スラリーと同様のスラリーを用いることができる。スラリーを変更したことを除き、先に説明した態様と同様の手順で第１の電極層を形成することができる。

【０１５２】

次に、この第１の電極層の上に、電解質とＣＭＣアンモニウム塩とを含んだ電解質層を形成する。ここで、この態様の電解質材料スラリーとして、先に説明した態様の電解質材

料スラリーに含まれているCMCナトリウム塩の代わりにCMCアンモニウム塩を含んだスラリーを用いる。スラリーを変更したことを除き、先に説明した態様と同様の手順で電解質層を形成することができる。ここで、CMCアンモニウム塩を含んだスラリーの塗膜を完全乾燥させることが好ましい。塗膜を完全に乾燥できたことを、上述した方法により確認することができる。

【0153】

続いて、この電解質層の上に、第2の活物質とCMCナトリウム塩とを含んだ第2の電極層を形成する。ここで、この態様の第2の電極材料スラリーとして、先に説明した態様の第1の電極材料スラリーに含まれているCMCアンモニウム塩の代わりにCMCナトリウム塩を含んだスラリーを用いる。スラリーを変更したことを除き、先に説明した態様と同様の手順で電解質層を形成することができる。先に説明した態様と同様に、CMCアンモニウム塩を含んだ塗膜を完全乾燥させて得られた層の上に水を含んだスラリーを塗布しても、その層は構造的に影響を受けない。

10

【0154】

以上の作製方法により、第1の電極活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含んだ第1の電極層と、電解質とCMCアンモニウム塩とを含んだ電解質層と、第2の電極活物質とCMCナトリウム塩とを含んだ第2の電極層とがこの順番に並んで一体型に構成された電極積層体のユニットを集電体の上に形成することができる。

【0155】

いずれの態様についても、電解質層の材料のスラリーを第1の電極層の上に塗布して乾燥させることで電解質層を形成しているため、電解質層と第1の電極層とが高度に密着している。第1の電極材料スラリーを乾燥させて得られた第1の電極材料層の表面は、完全に平坦にならずに微細な細孔や段差などが形成され得る。この上に電解質層を形成する際、電解質材料スラリーが細孔などを埋め、段差などの第1の電極層の表面形状に適合するため、第1の電極層と電解質層とが密着して結合される。

20

【0156】

同様に、第2の電極層の材料のスラリーを電解質層の上に塗布して乾燥させることで電解質層を形成しているため、第2の電極層と電解質層とが高度に密着している。電解質材料スラリーを乾燥させて得られた電解質層の表面は、完全に平坦にならずに微細な細孔や段差などが形成され得る。この上に第2の電極層を形成する際、第2の電極材料スラリーが細孔などを埋め、段差などの電解質層の表面形状に適合するため、第2の電極層と電解質層とが密着して結合される。

30

【0157】

このように、電極積層体を作製するにあたって、第1の電極層の上に電解質層を形成する際、並びに電解質層の上に第2の電極層を形成する際に、それぞれの材料のスラリーを塗布して乾燥させているため、各層は層間の界面において互いの表面形状が追随し合うように結着されている。このように各層が一体化されている電極積層体では、それぞれ別途に作製した層を積層させてプレスして電極を作製した場合よりも層間の密着性が高いため、優れたイオン導電性を得ることができる。

【0158】

また、上記した第1の電極層の形成と、電解質層の形成と、第2の電極層の形成との各段階の間で、集電体を裏返す必要が無く、連続した片面塗布方式が実現可能である。例えば、第1の電極層を形成するローラーtoローラプロセスと、電解質層を形成するローラーtoローラプロセスと、第2の電極層を形成するローラーtoローラプロセスとを直結し、各層を順次形成する一連のローラーtoローラプロセスとすることができる。具体的には、供給ローラーから供給される集電体の上に、第1の電極層と、電解質層と、第2の電極層とを順次形成し、その上に電極積層体のユニットが形成された集電体を巻き取りローラーにて巻き取ることができる。このようにして、プロセスコスト・タクトタイムを削減することが能となる。

40

【0159】

50

上記のようにして作製した第1の電極層と電解質層と第2の電極層とを含む一体型のユニットの上に、例えば導電ペーストを用いて集電層をさらに形成してもよい。この場合、導電ペーストとして、導電性を示す公知の材料と第2の結着剤として公知の結着剤とを含んだものを用いることができる。導電ペーストの例として、銀ペースト、カーボンペースト、銅ペースト、金ペースト、アルミペースト、錫ペースト、及びこれらの混合ペーストが挙げられる。

【0160】

導電ペーストは、電極積層体の各層の材料スラリーを塗布したと同様に、例えば第2の電極層の上に塗布することができる。導電ペーストの塗膜を乾燥させることで、第2の電極層に結着した集電層を形成することができる。このようにして集電層を形成した場合は、導電ペーストが第2の電極層の表面形状に追随するため、第2の電極層と集電層との密着性を向上させることができる。この場合、機械的強度を高めることができると同時に、導電性が向上するため、電池抵抗を低減させることができる。

10

【0161】

2つ以上の電極積層体をスタックして電極群を構成する場合は、例えば上記のとおり作製した第1の電極層と電解質層と第2の電極層とを含む電極積層体の一体型ユニットをスタックすることで、電極群を得ることができる。例えば、集電層としての箔からなる集電体（集電箔）の上に第1の電極層を形成し、その後電解質層と第2の電極層とを順次形成して一体型の電極積層体のユニットを作製した場合、同様な構成のユニットを最上段の第2の電極層の上に重ねることで、複数の電極積層体のユニットがスタックされた電極群を得ることができる。

20

【0162】

或いは、次のようにして、複数の電極積層体のユニットを含みつつも、全体が一体に結着されている電極群を作製することもできる。例えば、上述したと同様に、電極積層体の上面の第2の電極層の上に導電ペーストを塗布して乾燥させることで集電層を形成する。次に、形成した集電層の上に、上記したと同様の手順で第1の電極層を形成する。続いて、上記した手順により、電解質層と第2の電極層とを順次形成する。その後、集電層と第1の電極層と電解質層と第2の電極層とをこの順で繰り返し形成することで、所望の数の電極積層体のユニットを含み、且つ全ユニットが一体化された電極群を作製することができる。このようにして、各層間の密着性が高いため、優れたイオン伝導度と優れた導電性を示し、且つ高い機械的強度により優れた寿命性能を示すバイポーラ構造の電極を得ることができる。

30

【0163】

また、このように第1の電極層と、電解質層と、第2の電極層と、導電ペーストを乾燥させて得られる集電層とを繰り返してスタック型の電極群を作製する場合、すべての層の形成について、片面塗布方式を用いることができるため、例えば複数ユニットの電極積層体を含む場合でも、電極群の全製造プロセスを連続して行うことも可能になる。

【0164】

<測定方法>

電極積層体における各層に含まれている成分は、以下のようにして測定することができる。

40

【0165】

測定対象の電極積層体が電池に含まれている場合は、先ず、感電を防止するため、作製済みの電池を安全な電圧まで放電する。次に、電池を分解し、電極群を取り出す。取り出した電極群を、例えばエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの溶媒へ2～3分間、浸漬させながら揺らすことで、電極表面の不要な不純物を洗い流す。洗浄した電極群を真空乾燥にて十分乾燥させる。

【0166】

次に、電極群を所望の大きさにカットし、C P法(Cross-section Polishing)にて断面加工を行う。ここで、必要に応じて電極群を正極と負極とセパレータ（電解質層）とに分

50

割する。C P法は、ブロードなA r イオンビームを測定サンプルに照射し、スパッタリングによるエッチングを行うものである。このようにして、分析に供する測定試料を準備する。

【0167】

測定試料に対し、飛行時間型二次イオン質量分析法(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry : TOF-SIMS)による分析を行うことで、C M C アンモニウム塩に由来する NH_4^+ を検出することができる。TOF-SIMSでは、パルス化された一次イオンを対象の測定試料に照射し、測定試料の表面から放出される二次イオンが質量分析計に入るまでの飛行時間(質量の関数)の差を精密に計測することにより、測定試料中の成分を質量分離する。TOF-SIMSを用いることで、 NH_4^+ を非常に感度よく検出することが可能である。

10

【0168】

測定試料に対し、電子プローブマイクロアナリシス法(Electron Probe Micro Analyzer : EPMA)による分析を行うことで、C M C ナトリウム塩に由来する Na^+ を検出することができる。EPMAを用いれば、特性X線を検出することによって、物質に含まれる元素を特定することが可能である。ここでいう、特性X線とは、原子が外部からのエネルギー(EPMAの場合は電子線)によって励起された後、基底状態に戻るときに放出されるX線をいう。

【0169】

また、EPMAによる分析を行うことで、P V d Fなどの第1の結着剤を検出することができる。具体的には、例えばP V d Fを検出する場合は、P V d Fに由来するフッ素を検出することができる。また、第1の結着剤を検出する方法として、公知の方法を用いることができる。

20

【0170】

以上説明した実施形態によると、電極積層体を1つ以上具備する電池が提供される。一つの態様によれば、電極積層体は、電解質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む電解質層と、第1の活物質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む電解質層の一つの面に結着している第1の電極層と、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含む電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第2の電極層とを含む電極積層体である。

【0171】

別の態様によれば、電極積層体は、電解質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む電解質層と、第1の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含む電解質層の一つの面に結着している第1の電極層と、第2の活物質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含む電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第2の電極層とを含む電極積層体である。

30

【0172】

上記電極積層体は、層間の高い密着性によってイオン伝導率が向上している。その結果、第1の実施形態に係る電池は、優れた出力性能と優れたサイクル寿命性能を示す。

【0173】

(第2の実施形態)

第2の実施形態によれば、電池パックが提供される。この電池パックは、第1の実施形態に係る電池を具備する。

40

【0174】

第2の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第1の実施形態に係る電池(単電池)を1個又は複数個具備することができる。第2の実施形態に係る電池パックに含まれ得る複数の電池は、電氣的に直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて接続されることができる。複数の電池は、電氣的に接続されて、組電池を構成することもできる。第2の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を含んでもよい。

【0175】

第2の実施形態に係る電池パックは、保護回路を更に具備することができる。保護回路

50

は、電池の充放電を制御するものである。或いは、電池パックを電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することもできる。

【0176】

また、第2の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子を更に具備することでもできる。通電用の外部端子は、電池からの電流を外部に出力するため、及び／又は電池に電流を入力するためのものである。言い換えれば、電池パックを電源として使用する際、電流が通電用の外部端子を通して外部に供給される。また、電池パックを充電する際、充電電流（自動車などの動力の回生エネルギーを含む）は通電用の外部端子を通して電池パックに供給される。

10

【0177】

次に、第2の実施形態に係る一例の電池パックを図面を参照しながら説明する。

【0178】

図7は、第2の実施形態に係る電池パックの概略構成を模式的に示す分解斜視図である。図8は、図7の電池パック90の電気回路を示すブロック図である。図7及び図8に示す電池パック90は、複数個の単電池91を備える。単電池91は、例えば図5を参照しながら説明した電池50である。

【0179】

複数の単電池91は、外部に延出した負極端子63及び正極端子64が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ65で締結することにより組電池66を構成している。これらの単電池91は、図8に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

20

【0180】

プリント配線基板67は、単電池91の負極端子63及び正極端子64が延出する側面に対向して配置されている。プリント配線基板67には、図8に示すようにサーミスタ68、保護回路69及び通電用の外部端子70が搭載されている。なお、組電池66と対向するプリント配線基板67の面には組電池66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。

【0181】

正極側リード71は、組電池66の最下層に位置する正極端子64に接続され、その先端はプリント配線基板67の正極側コネクタ72に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード73は、組電池66の最上層に位置する負極端子63に接続され、その先端はプリント配線基板67の負極側コネクタ74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72及び74は、プリント配線基板67に形成された配線75及び76を通して保護回路69に接続されている。

30

【0182】

サーミスタ68は、単電池91の温度を検出し、その検出信号は保護回路69に送信される。保護回路69は、所定の条件で保護回路69と通電用の外部端子70との間のプラス側配線77a及びマイナス側配線77bを遮断できる。所定の条件の一例とは、例えば、サーミスタ68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91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91もしくは組電池66全体について行われる。

40

【0183】

個々の単電池91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91中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図7及び図8の電池パック90の場合、単電池91それぞれに電圧検出のための配線78が接続されている。これら配線78を通して検出信号が保護回路69に送信される。

【0184】

正極端子64及び負極端子63が突出する側面を除く組電池66の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート79がそれぞれ配置されている。

50

【0185】

組電池66は、各保護シート79及びプリント配線基板67と共に収納容器80内に収納される。すなわち、収納容器80の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート79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67が配置される。組電池66は、保護シート79及びプリント配線基板67で囲まれた空間内に位置する。蓋81は、収納容器80の上面に取り付けられている。

【0186】

なお、組電池66の固定には粘着テープ65に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池66の両側面に保護シート79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66を結束させる。

10

【0187】

図7及び図8では単電池91を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。或いは、直列接続と並列接続とを組合せてもよい。組み上がった電池パック90を直列及び／又は並列に接続することもできる。

【0188】

また、電池パック90の態様は用途により適宜変更される。電池パック90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両の車載用が挙げられる。電池パック90は、特に、車載用が好適である。

20

【0189】

第2の実施形態に係る電池パックを搭載した自動車等の車両において、電池パックは、例えば、車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。

【0190】

第2の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る電池を具備している。そのため、第2の実施形態に係る電池パックは、優れた出力性能および優れた寿命性能を示すことができる。

【0191】

(第3の実施形態)

第3の実施形態によれば、車両が提供される。ここでいう車両としては、内燃機関と電池駆動の電動機とを組み合わせる走行動力源とした二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、電池駆動の電動機のみを走行動力源とした二輪乃至四輪の電気自動車、及び人の力と組み合わせたアシスト自転車などが挙げられる。

30

【0192】

自動車などの車両の駆動力には、その走行条件に応じ、広範囲な回転数及びトルクの動力源が必要となる。一般的に内燃機関は理想的なエネルギー効率を示すトルク・回転数が限られているため、それ以外の運転条件ではエネルギー効率が低下する。ハイブリッドタイプの自動車は、内燃機関を最適条件で稼働させて発電すると共に、車輪を高効率な電動機にて駆動することによって、あるいは内燃機関と電動機の動力を合わせて駆動したりすることによって、自動車全体のエネルギー効率を向上できるという特徴を有する。また、減速時に車両のもつ運動エネルギーを電力として回生することによって、通常の内燃機関単独走行の自動車に比較して、単位燃料当りの走行距離を飛躍的に増大させることができる。

40

【0193】

電気自動車(EV)は、自動車外部から電力を供給して充電された電池パックに蓄えられたエネルギーで走行する。よって、電気自動車は、他の発電設備などを用いて高効率に発電された電気エネルギーを利用することが可能である。また、減速時には自動車の運動エネルギーを電力として回生できるため、走行時のエネルギー効率を高くすることができる。電気自動車は二酸化炭素その他の排気ガスを全く排出しないため、クリーンな自動車である。その反面、走行時の動力はすべて電動機であるため、高出力の電動機が必要であ

50

る。一般には一回の走行に必要なすべてのエネルギーを一度の充電で電池パックに蓄えて走行する必要があるため、非常に大きな容量の電池が必要である。例えば、電池パックの定格容量が100Ah以上500Ah以下の範囲のものであることが望ましい。より好ましい範囲は200Ah以上400Ah以下である。

【0194】

第3の実施形態に係る車両は、第2の実施形態に係る電池パックを具備する。電池パックは、上述したような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、およびアシスト自転車等の車両の車載用として好適である。そのため、このような電池パックが搭載された第3の実施形態に係る車両は、良好な性能を示すことができる。また、上述したとおり、実施形態に係る電極積層体では、各層が一体型に結着されて高度に密着しているため、電池外部からの振動などに対し、高い耐性を示すことができる。このことから、実施形態に係る電池パックを車載用の用途に好適に用いることができる。

10

【0195】

また、車両の走行中に電池が放電されるが、電池内部における、例えば電極群の各層の界面の接触安定性が低いと安定的に放電出来ない。さらに、界面抵抗の高い箇所は放電に寄与しないため界面抵抗の低い部位に電流が集中する結果、その電流が集中する部位の材料の劣化が著しく進む恐れがある。また、界面抵抗の高い界面の割合が多くなると、その分だけジュール熱として発熱が多くなる結果、電池内部全体の材料劣化がさらに進みやすくなる。そのため、各層の密着により界面抵抗が安定化される実施形態の電池およびこれを具備する電池パックを車両に搭載して好適に用いることができる。

20

【0196】

自動車などの車両において、電池パックは車両の重量に占める電池重量の割合が大きいため、床下に敷き詰めるなど、低い位置に、かつ車両の重心から大きく離れない位置に配置することが好ましい。1回の走行に相当する大きな電力量を短時間のうちに充電するためには、大容量の充電器と充電ケーブルが必要である。このため、車両は、それらを接続する充電コネクタを備えることが望ましい。充電コネクタには、電気接点による通常のコネクタを用いることができるが、電磁結合による非接触式の充電コネクタを用いても良い。

【0197】

非接触式の場合、将来的に道路に埋め込まれた充電装置上を走行することで、走行しながらの充電が可能となることが期待されている。その場合に、放電時と同様の理由から、電池内部における、例えば電極群の各層の界面の接触安定性が低いと安定的に充電出来ないだけでなく、電池内部の材料劣化が進やすくなるおそれがある。実施形態に係る電池および電池パックでは、電極積層体の各層が高度に密着しているため、車両の走行時でも安定的に充電することができる。

30

【0198】

第3の実施形態に係る車両は、第2の実施形態に係る電池パックを具備する。第3の実施形態によれば、優れた出力性能と優れた寿命性能を示す電池パックを備えた車両を提供することができる。

【0199】

[実施例]

(実施例1)

<電極積層体の作製>

実施例1では、次のようにして電極積層体としての一体型ユニットを作製した。

【0200】

まず、負極活物質として、平均粒子径が5 μ mで、Nb₂TiO₇を用意した。負極層の材料としては、この負極活物質と、導電材としてアセチレンブラック粉末と黒鉛粉末、そして、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩粉末とスチレン・ブタジエンゴムとを用いた。また、これら負極材料の配合比は、重量比にて93:1.5:3.5:1:1とした。負極材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースアンモニ

50

ウム塩を純水に溶解させ、そこへアセチレンブラックを分散させ、次に黒鉛を分散させ、そこへ Nb_2TiO_7 を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。このようにして得られたスラリーを、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、負極層を形成した。

【0201】

続いて、この負極層の上面に、次のようにして複合電解質材料層を形成した。複合電解質層の材料としては、一次粒子サイズ（平均粒径） $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と、スチレン・ブタジエンゴムとを用いた。これら電解質層材料の配合比は、重量比にて $98:1:1$ とした。電解質層材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解させ、そこへ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを上記負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、複合電解質層を形成した。

【0202】

続いて、この複合電解質材料層の上面に、次のようにして正極層を形成した。正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末 18 重量%と三元系（ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ）粉末 72 重量%と、アセチレンブラック 4 重量%と、グラファイト 4 重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF） 2 重量%とをN-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーとした。このスラリーを、上記複合電解質層の上に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、正極層を形成した。

【0203】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、実施例1の電極積層体（一体型ユニット）を作製した。ここで、電極積層体全体の密度が 3.2 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0204】

<三極式セルの作製>

以下に説明する方法で三極式セルを作製した。

【0205】

上記したとおり作製した電極積層体を $2\times 2\text{ cm}$ の大きさに2セット切り出し、その2セットを重ねた。その上に厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を重ねた。最下段のアルミニウム箔と最上段のアルミニウム箔とのそれぞれに電極リード線の一端を接続し、それぞれの電極リードの他端を3極式ガラスセルに挿入した。また、参照極として、リチウム金属もガラスセルに挿入した。エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを $1:2$ の体積比で混合した溶媒に、 1 mol/L の六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解させて電解液を調製した。この電解液をガラスセルに 25 mL 注ぎ、電極積層体を電解液で含浸させた。その後、ガラス容器を密閉して、実施例1の三極式セルを作製した。

【0206】

（実施例2）

実施例2では、先ず負極活物質としての Nb_2TiO_7 の粒子表面に $1\text{ wt}\%$ のカーボンコートを担当した。このようにしてカーボンコートした Nb_2TiO_7 を用いたことを除き、実施例1と同様にして実施例2の三極式セルを作製した。

【0207】

（実施例3）

実施例3では、複合電解質層の材料としての $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の一次粒子サイズ（平均粒径）を $10\text{ }\mu\text{m}$ に変更したことを除き、実施例1と同様にして実施例3の三極式セルを作製した。

【0208】

(実施例 4)

実施例 4 では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の代わりに一次粒子サイズ（平均粒径） $1\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 4 の三極式セルを作製した。

【0209】

(実施例 5)

実施例 5 では、負極層の負極活物質として、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 5 の三極式セルを作製した。

【0210】

(実施例 6)

実施例 6 では、まず、負極活物質としての LTO の粒子表面に 1 wt % のカーボンコートを担当した。このようにしてカーボンコートした LTO を用いたことを除き、実施例 5 と同様にして実施例 6 の三極式セルを作製した。

【0211】

(実施例 7)

実施例 7 では、複合電解質層の材料としての $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の一次粒子サイズ（平均粒径）を $10\ \mu\text{m}$ に変更したことを除き、実施例 5 と同様にして実施例 7 の三極式セルを作製した。

【0212】

(実施例 8)

実施例 8 では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の代わりに一次粒子サイズ（平均粒径） $1\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を用いたことを除き、実施例 5 と同様にして実施例 8 の三極式セルを作製した。

【0213】

(実施例 9)

実施例 9 では、負極層の負極活物質として、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 粒子を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 9 の三極式セルを作製した。

【0214】

(実施例 10)

実施例 10 では、まず、負極活物質としての $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ の粒子表面に 1 wt % のカーボンコートを担当した。このようにしてカーボンコートした $\text{Li}_{2.2}\text{Na}_{1.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ を用いたことを除き、実施例 9 と同様にして実施例 10 の三極式セルを作製した。

【0215】

(実施例 11)

実施例 11 では、複合電解質層の材料としての $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の一次粒子サイズ（平均粒径）を $10\ \mu\text{m}$ に変更したことを除き、実施例 9 と同様にして実施例 11 の三極式セルを作製した。

【0216】

(実施例 12)

実施例 12 では、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子の代わりに一次粒子サイズ（平均粒径） $1\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を用いたことを除き、実施例 9 と同様にして実施例 12 の三極式セルを作製した。

【0217】

(実施例 13)

<電極積層体の作製>

実施例 13 では、次のようにして電極積層体としての一体型ユニットを作製した。

【0218】

まず、正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 18 重量%と

10

20

30

40

50

三元系 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 粉末 72 重量%と、アセチレンブラック 4 重量%と、グラファイト 4 重量%とポリフッ化ビニリデン (PVdF) 2 重量%とを N-メチルピロリドン (NMP) に加えて混合してスラリーとした。このスラリーを、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、正極層を形成した。

【0219】

続いて、その正極層の上面に、次のようにして複合電解質層を形成した。複合電解質層の材料としては、一次粒子サイズ (平均粒径) $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子と、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩と、スチレン・ブタジエンゴムとを用いた。これら電解質層材料の配合比は、重量比にて 98 : 1 : 1 とした。電解質層材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を純水に溶解させ、そこへ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを上記正極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、複合電解質層を形成した。

【0220】

続いて、この複合電解質材料層の上面に、次のようにして負極層を形成した。負極活物質として、平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ での Nb_2TiO_7 を用意した。負極層の材料としては、この負極活物質と、導電材としてアセチレンブラック粉末と黒鉛粉末、そして、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩粉末とスチレン・ブタジエンゴムとを用いた。また、これら負極材料の配合比は、重量比にて 93 : 1.5 : 3.5 : 1 : 1 とした。負極材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解させ、そこへアセチレンブラックを分散させ、次に黒鉛を分散させ、そこへ Nb_2TiO_7 を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを、上記複合電解質層の上に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、負極層を形成した。

【0221】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、実施例 13 の電極積層体 (一体型ユニット) を作製した。ここで、電極積層体全体の密度が 3.2 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0222】

<三極式セルの作製>

実施例 13 では、上記のようにして作製した実施例 13 の電極積層体を用いたことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 13 の三極式セルを作製した。

【0223】

(実施例 14)

<電極積層体の作製>

実施例 14 では、次のようにして電極積層体としての一体型ユニットを作製した。

【0224】

まず、正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) 粉末 18 重量%と三元系 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 粉末 72 重量%と、アセチレンブラック 4 重量%と、グラファイト 4 重量%と、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩 1 重量%と、スチレン・ブタジエンゴム 1 重量%とを混合した。これら正極材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を純水に溶解させ、そこへアセチレンブラックとグラファイトを分散させ、次に正極活物質を混合し、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。このようにして得られたスラリーを、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、正極層を形成した。

【0225】

続いて、この正極層の上面に、次のようにして複合電解質材料層を形成した。複合電解質層の材料としては、一次粒子サイズ (平均粒径) $1\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒

子と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と、スチレン・ブタジエンゴムとを用いた。これら電解質層材料の配合比は、重量比にて98：1：1とした。電解質層材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解させ、そこへ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを上記負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、複合電解質層を形成した。

【0226】

続いて、この複合電解質材料層の上面に、次のようにして負極層を形成した。負極活物質として、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ の Nb_2TiO_7 を用意した。負極像の材料としての、この負極活物質粉末93重量%と、アセチレンブラック粉末2.5重量%と、黒鉛粉末2.5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)2重量%とをN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとした。このようにして得られたスラリーを上記複合電解質層の上に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、負極層を形成した。

10

【0227】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、実施例14の電極積層体(一体型ユニット)を作製した。ここで、電極積層体全体の密度が $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにプレス圧を調整した。

【0228】

＜三極式セルの作製＞

20

実施例14では、上記のようにして作製した実施例14の電極積層体を用いたことを除き、実施例1と同様にして実施例14の三極式セルを作製した。

【0229】

(実施例15)

実施例15では、次のようにして電極積層対としての一体型ユニットを作製した。

【0230】

まず、負極活物質として、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ の Nb_2TiO_7 を用意した。負極像の材料としての、この負極活物質粉末93重量%と、アセチレンブラック粉末2.5重量%と、黒鉛粉末2.5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)2重量%とをN-メチルピロリドン(NMP)に加えて混合してスラリーとした。厚さが $15\mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、負極層を形成した。

30

【0231】

次に、その負極層の上面に、次のようにして複合電解質層を形成した。複合電解質層の材料としては、一次粒子サイズ(平均粒径) $1\mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子と、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩と、スチレン・ブタジエンゴムとを用いた。これら電解質層材料の配合比は、重量比にて98：1：1とした。電解質層材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を純水に溶解させ、そこへ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを上記負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、複合電解質層を形成した。

40

【0232】

続いて、正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)粉末18重量%と三元系($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)粉末72重量%と、アセチレンブラック4重量%と、グラファイト4重量%と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩1重量%と、スチレン・ブタジエンゴム1重量%とを混合した。これら正極材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解させ、そこへアセチレンブラックとグラファイトを分散させ、次に正極活物質を混合し、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。このようにして得られたスラリーを、上記複合電解質層の上に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、正極層を形

50

成した。

【0233】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、実施例15の電極積層体（一体型ユニット）を作製した。ここで、電極積層体全体の密度が 3.2 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0234】

<三極式セルの作製>

実施例15では、上記のようにして作製した実施例15の電極積層体を用いたことを除き、実施例1と同様にして実施例15の三極式セルを作製した。

【0235】

（比較例1）

<電極積層体の作製>

負極活物質として、平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ の Nb_2TiO_7 を用意した。負極層の材料としては、この負極活物質粉末93重量%と、アセチレンブラック粉末2.5重量%と、黒鉛粉末2.5重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）2重量%とを用意した。これらの負極層材料をN-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーとした。これにより得られたスラリーを、厚さが $15 \mu\text{m}$ で、平均結晶粒子径が $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、負極層を形成した。

【0236】

続いて、この負極層の上面に、次のようにして複合電解質材料層を形成した。複合電解質層の材料としての、一次粒子サイズ（平均粒径） $1 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子とポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを98：2の混合比で混合した。これにより得られたスラリーを、上記負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、複合電解質層を形成した。

【0237】

続いて、正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末18重量%と三元系（ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ）粉末72重量%と、アセチレンブラック4重量%と、グラファイト4重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）2重量%とをN-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーとした。このスラリーを、上記複合電解質層の上に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、正極層を形成した。

【0238】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、比較例1の電極積層体を作製した。ここで、電極積層体全体の密度が 3.2 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0239】

<三極式セルの作製>

比較例1では、上記のようにして作製した比較例1の電極積層体を用いたことを除き、実施例1と同様にして比較例1の三極式セルを作製した。

【0240】

（比較例2）

<電極積層体の作製>

比較例2では、次のようにして電極積層体としての第1乃至第3の一体型ユニットを作製した。

【0241】

まず、次のようにして第1の一体型ユニットを作製した。

【0242】

負極活物質として、平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ の Nb_2TiO_7 粒子を用意した。負極層の材料としては、この負極活物質と、導電材としてアセチレンブラック粉末と黒鉛粉末、そして、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩粉末とスチレン・ブタジエンゴムとを用

10

20

30

40

50

いた。また、これら負極材料の配合比は、重量比にて93：1.5：3.5：1：1とした。負極材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を純水に溶解させ、そこへアセチレンブラックを分散させ、次に黒鉛を分散させ、そこへ Nb_2TiO_7 を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。このようにして得られたスラリーを、厚さが15 μm で、平均結晶粒子径が30 μm のアルミニウム箔に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第1負極層を形成した。

【0243】

続いて、この第1負極層の上面に、次のようにして第1複合電解質層を形成した。複合電解質層の材料としては、一次粒子サイズ（平均粒径）1 μm の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粒子と、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と、スチレン・ブタジエンゴムとを用いた。これら電解質層材料の配合比は、重量比にて98：1：1とした。電解質層材料は、次の順番で混合した。まず、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を純水に溶解させ、そこへ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を分散させ、最後にスチレン・ブタジエンゴムを混合した。これにより得られたスラリーを第1負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第1複合電解質層を形成した。

10

【0244】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、第1の一体型ユニットを作製した。ここで、第1の一体型ユニットの全体の密度が2.7 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

20

【0245】

続いて、第2の一体型ユニットを作製した。

【0246】

先ず、次のようにして、別のアルミニウム箔（厚さ15 μm 、平均結晶粒子径が30 μm ）の上に第1正極層を形成した。正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末18重量%と三元系（ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ）粉末72重量%と、アセチレンブラック4重量%と、グラファイト4重量%と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）2重量%とをN-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーとした。このスラリーを、厚さが15 μm で、平均結晶粒子径が30 μm のアルミニウム箔に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第1正極層を形成した。

30

【0247】

続いて、このアルミニウム箔において、第1正極層を形成したとは反対の面に、次のようにして第2負極層を形成した。先ず、上記第1の一体型ユニットにおける第1負極層の形成に用いたと同様の負極材料スラリーを調製した。このスラリーを、アルミニウム箔上に形成された第1正極層に対し裏側の面に塗布した。塗布した負極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第2負極層を形成した。

【0248】

続いて、この第2負極層の上に、次のようにして第2複合電解質層を形成した。先ず、第1の一体型ユニットにおける第1複合電解質層の形成に用いたと同様の複合電解質材料スラリーを調製した。このスラリーを、第2負極層の上にマイクログラビア方式にて塗布した。塗布した電解質材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第2複合電解質層を形成した。

40

【0249】

乾燥して得られた積層体をプレスに供することで、第2の一体型ユニットを作製した。ここで、第2の一体型ユニットの全体の密度が2.9 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0250】

続いて、第3の一体型ユニットを作製した。

50

【0251】

先ず、第2の一体型ユニットにおける第1正極層の形成に用いたと同様の正極材料スラリーを調製した。このスラリーをさらに別のアルミニウム箔（厚さ15 μm 、平均結晶粒子径が30 μm ）の上に塗布した。塗布した正極材料のスラリーを乾燥炉にて乾燥させて、第2正極層を形成した。乾燥して得られた正極層とアルミニウム箔とをプレスに供することで、第3の一体型ユニットを作製した。ここで、正極層の密度が3.2 g/cm^3 となるようにプレス圧を調整した。

【0252】

<三極式セルの作製>

以下に説明する方法で三極式セルを作製した。

10

【0253】

上記したとおり作製した第1乃至第3の一体型ユニットのそれぞれを2×2 cmの大きさに切り出した。続いて、切り出した第1乃至第3の一体型ユニットを、アルミニウム箔—第1負極層—第1複合電解質層—第1正極層—アルミニウム箔—第2負極層—第2複合電解質層—第2正極層—アルミニウム箔との順番になるように重ねた。第1の一体型ユニットのアルミニウム箔と第3の一体型ユニットのアルミニウム箔とのそれぞれに電極リード線の一端を接続し、それぞれの電極リードの他端を3極式ガラスセルに挿入した。以上を除き、実施例1と同様にして比較例2の三極式セルを作製した。

【0254】

実施例1～14および比較例1～2において作製した電極積層体の一体型の各ユニットの構成を、下記表1にまとめる。

20

【0255】

【表 1】

	負極層 (活物質 / 結着剤)	複合電解質層 (電解質粒子 / 結着剤)	正極層 (活物質 / 結着剤)
実施例 1	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 2	カーボンコートした Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 3	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	10 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 4	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Al ₂ O ₃ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 5	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 6	カーボンコートした Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 7	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	10 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 8	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Al ₂ O ₃ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 9	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 10	カーボンコートした Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 11	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (アンモニウム塩)	10 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 12	Li _{2.2} Na _{1.5} Ti _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Al ₂ O ₃ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 13	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (ナトリウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
実施例 14	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / CMC (アンモニウム塩)
実施例 15	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (アンモニウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / CMC (ナトリウム塩)
比較例 1	Nb ₂ TiO ₇ / PVdF	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / PVdF	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
比較例 2 第 1 の ユニット	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	—
比較例 2 第 2 の ユニット	Nb ₂ TiO ₇ / CMC (アンモニウム塩)	1 μm 径 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ / CMC (ナトリウム塩)	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF
比較例 2 第 3 の ユニット	—	—	LiCoO ₂ + LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ / PVdF

【0256】

〔性能評価〕

<出力性能>

作製した実施例 1～14 および比較例 1～2 の三極式セルについて、出力性能（レート性能）を評価した。具体的には、下記条件にて充放電試験を実施した。

【0257】

作製したそれぞれの三極式セルを、25℃の恒温槽内に設置して、1.0Cの定電流充電を行った。続いて、0.2Cの定電流放電を行った。この時、充電の際に入力した容量に対し、放電の際に出力した容量の割合を0.2Cレートでの容量維持率として算出した

。また、放電時の電流密度を 1.0、2.0、3.0、4.0、および 5.0 C へと変更し、0.2 C レートでの場合と同様に各電流密度で放電した場合の容量維持率を求めた。

【0258】

<寿命性能>

作製した実施例 1～14 および比較例 1～2 の三極式セルについて、寿命性能（サイクル性能）を評価した。具体的には、下記条件にて充放電サイクル試験を実施した。

【0259】

作製したそれぞれの三極式セルを、45℃の恒温槽内に設置し、1回の1.0Cの定電流充電と1.0Cの定電流放電とを1サイクルとする充放電サイクルを100サイクル実施した。その後、それぞれの三極式セルを、25℃の恒温槽内に設置し、充放電ともに1.0Cの定電流密度で充電および放電し、100サイクル後の容量維持率を求めた。

【0260】

実施例 1～14 および比較例 1～2 の三極式セルについて得られた、出力性能および寿命性能の結果を下記表 2 にまとめる。なお、比較例 1 の三極式セルでは、充放電時に正負極が短絡してしまったため、出力性能および寿命性能の何れについても測定結果を得ることができなかった。

【0261】

【表 2】

	放電時の電流密度毎の容量維持率 (%)						100サイクル後 容量維持率 (%)
	0.2 C	1.0 C	2.0 C	3.0 C	4.0 C	5.0 C	
実施例 1	100	96.0	92.0	87.0	78.0	65.0	89.0
実施例 2	100	98.0	95.0	91.0	83.0	72.0	92.0
実施例 3	100	96.0	92.0	86.0	76.0	60.0	88.0
実施例 4	100	96.0	91.0	84.0	72.0	55.0	90.0
実施例 5	100	99.5	99.0	98.5	98.0	97.0	98.0
実施例 6	100	100.0	99.5	99.0	98.5	98.0	99.0
実施例 7	100	99.0	98.0	97.0	95.5	94.0	98.0
実施例 8	100	98.0	96.0	93.0	89.0	84.0	98.0
実施例 9	100	99.0	98.5	97.5	96.0	94.0	88.0
実施例 10	100	99.5	99.0	98.5	97.5	96.5	94.0
実施例 11	100	98.5	97.0	95.0	92.0	88.0	86.0
実施例 12	100	98.0	96.0	94.0	90.0	84.0	80.0
実施例 13	100	96.0	92.0	87.0	78.0	65.0	89.0
実施例 14	100	96.0	92.0	86.0	75.0	60.0	84.0
実施例 15	100	97.0	93.0	88.0	82.0	67.0	90.0
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	100	91.0	79.0	61.0	37.0	7.0	45.0

表 2 が示すとおり、実施例 1～14 のいずれの三極式セルについても、放電時の電流密度を高くしても、容量維持率を高く維持することができた。一方で、比較例 2 の三極式セルでは、放電電流密度の上昇に伴って、容量維持率が急激に低下した。

【0262】

また、表 2 が示すとおり、実施例 1～14 のいずれの三極式セルについても、100サイクル後の容量維持率が高かった。一方で、比較例 2 の三極式セルでは、100サイクル後の容量維持率が 50%未満と著しく低かった。

【0263】

以上に説明した一つ以上の実施形態および実施例に係る電池は、電解質とカルボキシル

メチルセルロースナトリウム塩とを含む電解質層と、第1の活物質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含み電解質層の一つの面に結着している第1の電極層と、第2の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含み電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第2の電極層とを含む電極積層体を1つ以上具備する。また、以上に説明した一つ以上の実施形態および実施例に係る電池は、電解質とカルボキシルメチルセルロースアンモニウム塩とを含む電解質層と、第1の活物質と有機溶媒に可溶な第1の結着剤とを含み電解質層の一つの面に結着している第1の電極層と、第2の活物質とカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩とを含み電解質層において第1の電極層が結着している面に対し裏側の面に結着している第2の電極層とを含む電極積層体を1つ以上具備する。このような電池は、優れた出力性能および寿命性能を示すことができる。

10

【0264】

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

【符号の説明】

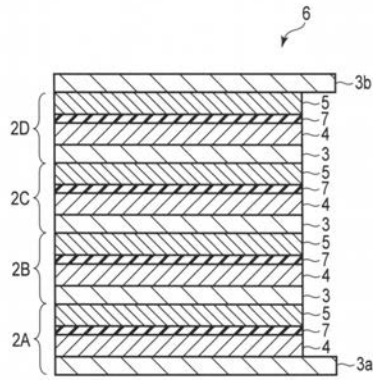
【0265】

2A, 2B, 2C, 2D…電極積層体、3…集電層、3a, 3b…リード接続用の集電体、4…負極層、5…正極層、6, 11…電極群、7…電解質層、8…区分け部分、30、40、50…電池、31, 41, 51…外装部材、36, 46, 56, 63…負極端子、37, 47, 57, 64…正極端子、52…絶縁部材、65…粘着テープ、66…組電池、67…プリント配線基板、68…サーミスタ、69…保護回路、70…通電用端子、71…正極側リード、72…正極側コネクタ、73…負極側リード、74…負極側コネクタ、74, 75…配線、77a…プラス側配線、77b…マイナス側配線、78…電圧検出のための配線、79…保護シート、80…収容容器、81…蓋、90…電池パック、91…単電池。

20

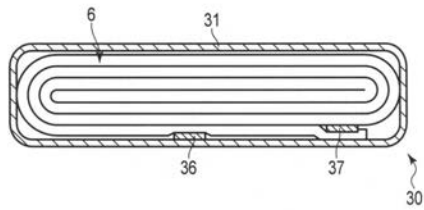
【図 1】

図1



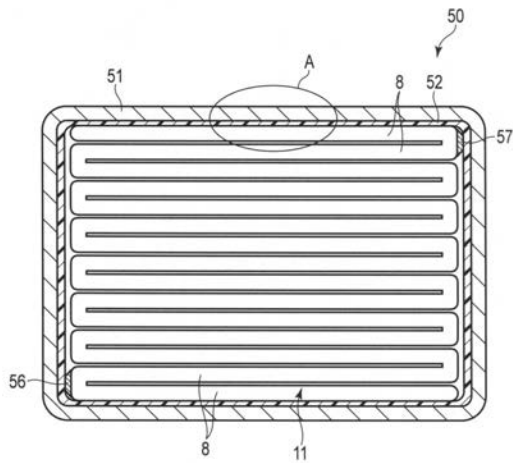
【図 2】

図2



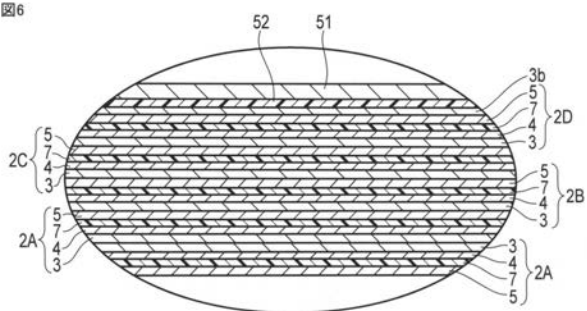
【図 5】

図5



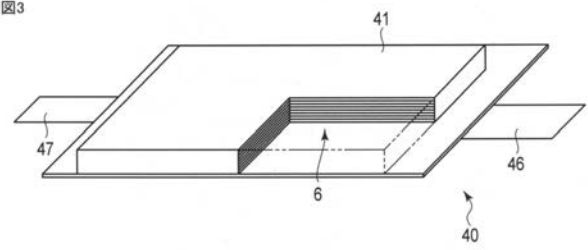
【図 6】

図6



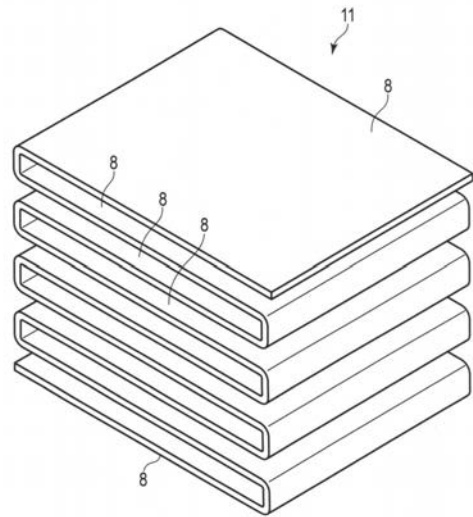
【図 3】

図3



【図 4】

図4



【図 7】

図7

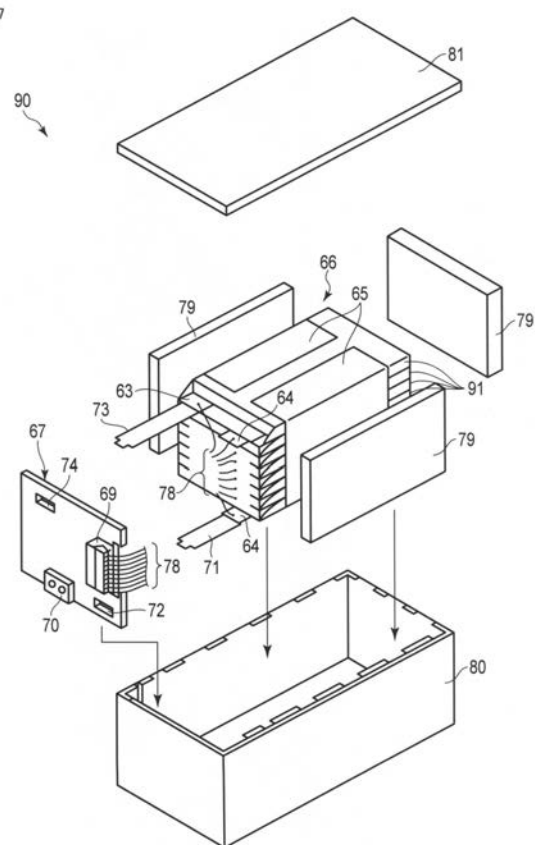
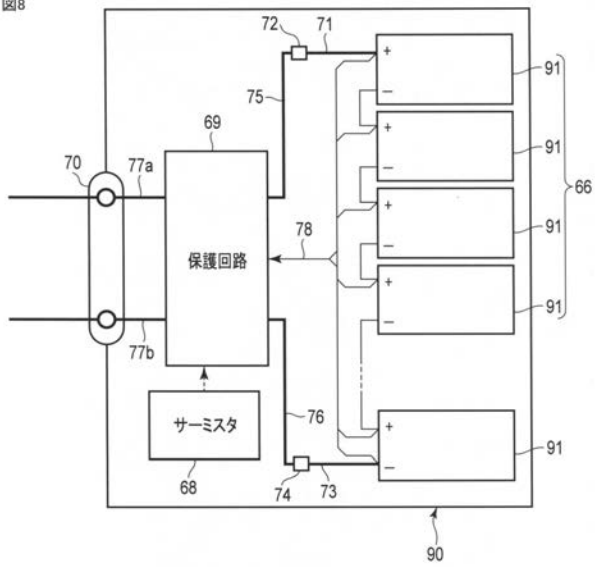


图8



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/66 (2006.01) H 0 1 M 4/66 A

(72)発明者 岩崎 拓哉
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 高見 則雄
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 5H017 AA04 AS02 CC01 EE01 EE07 HH05
5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AK16 AL02 AL03
AL04 AL06 AL11 AL12 AM12 BJ04 BJ14 BJ21 CJ03 DJ05
DJ07 EJ01 EJ12 HJ12
5H040 AA22 AA40 AS07 AT04 AY08 DD06 DD08
5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA10 CA11
CA20 CB02 CB03 CB05 CB07 CB11 CB12 DA04 DA11 DA20
EA09 EA10 EA24 EA27 EA28 FA03 FA05 HA12