

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

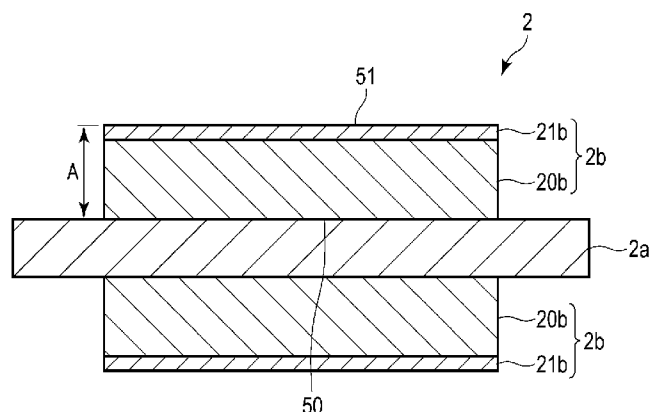
WO 2019/187128 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013919
- (22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 保 科 圭 吾 (HOSHINA, Keigo); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

34 東芝インフラシステムズ株式会社 技術企画部内 Kanagawa (JP). 田中 政典(TANAKA, Masanori); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地34 東芝インフラシステムズ株式会社 技術企画部内 Kanagawa (JP). 高塚 大典(TAKATSUKA, Hironori); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地34 東芝インフラシステムズ株式会社 技術企画部内 Kanagawa (JP). 原田 康宏(HARADA, Yasuhiro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 高見 則雄(TAKAMI, Norio); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

(54) Title: BATTERY AND BATTERY PACK

(54) 発明の名称: 電池及び電池パック



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a battery capable of minimizing self-discharge; and a battery pack provided with such batteries. One embodiment according to the present invention provides a battery. This battery is provided with: a negative electrode equipped with a carbon material-containing conductive agent and a negative electrode active material-containing layer comprising a niobium titanium complex oxide; and a positive electrode. The negative electrode active material-containing layer includes a principal surface that faces the positive electrode. When the thickness of the negative electrode active material-containing layer is defined as A, the ratio (C2/C1) of the carbon content C2 at a depth of 0.5A from the principal surface with respect to the carbon content C1 at a depth of 1 μm from the principal surface satisfies $2 \leq C2/C1 \leq 30$.

(57) 要約: 自己放電を抑制することができる電池、及びこの電池を具備した電池パックを提供することを目的とする。実施形態によると、電池が提供される。電池は、炭素材料を含む導電剤、及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備する。負極活物質含有層は、正極と対向した主面を含む。負極活物質含有層の厚さをAとした場合に、上記主面から1 μmの深さにおける炭素含有率C1に対する、上記主面から0.5Aの深さにおける炭素含有率C2の比(C2/C1)は、 $2 \leq C2/C1 \leq 30$ を満たす。

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電池及び電池パック

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、電池及び電池パックに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯機器、自動車や蓄電池などに広く用いられている。リチウムイオン二次電池は、市場規模の拡大が見込まれている蓄電デバイスである。

[0003] リチウムイオン二次電池の負極として、カーボン系負極に代わりチタン酸化物を含む負極が使用されている。チタン酸化物を負極活物質として用いた電池は、安定的な急速充放電が可能である。

[0004] チタン酸化物の一例として、単斜晶系 β 型構造を持つチタン系酸化物又はリチウムチタン系酸化物は、理論容量 335mAh/g と高容量であることから、注目されている。更に、TiとNbを含む新たな電極材料が検討されており、特に TiNb_2O_7 で表される単斜晶系ニオブチタン複合酸化物は、リチウム挿入時にTiが四価から三価、Nbが五価から三価へと電荷補償することから、理論容量が 387mAh/g と高容量となることから注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-084321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 自己放電を抑制することができる電池、及びこの電池を具備した電池パックを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 実施形態によると、電池が提供される。電池は、炭素材料を含む導電剤、

及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備する。負極活物質含有層は、正極と対向した主面を含む。負極活物質含有層の厚さを A とした場合に、上記主面から $1\ \mu\text{m}$ の深さにおける炭素含有率 C_1 に対する、上記主面から $0.5A$ の深さにおける炭素含有率 C_2 の比 (C_2/C_1) は、 $2 \leq C_2/C_1 \leq 30$ を満たす。

[0008] 他の実施形態によると、電池パックが提供される。電池パックは、実施形態に係る電池を含んでいる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1の実施形態に係る電池が含む負極の一例を示す概略断面図。

[図2]図1に示す負極の製造方法の一工程を例示する概略図。

[図3]図1に示す負極の製造方法の一工程を例示する概略図。

[図4]第1の実施形態に係る電池の一例を示す一部切欠き斜視図。

[図5]図4に示す電池のA部の拡大断面図。

[図6]第1の実施形態に係る電池の他の例を示す一部切欠き斜視図。

[図7]第2の実施形態に係る電池パックの一例を示す分解斜視図。

[図8]図7に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図。

実施形態

[0010] 以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。

[0011] (第1の実施形態)

第1の実施形態によれば、電池が提供される。電池は、炭素材料を含む導電剤、及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備する。負極活物質含有層は、正極と対向した主面を含む。負極活物質含有層の厚さを A とした場合に、上記主面から $1\ \mu\text{m}$ の深さにおける炭素含有率 C_1 に対する、上記主面から $0.5A$ の深さにおける炭素

含有率 C_2 の比 (C_2 / C_1) は、 $2 \leq C_2 / C_1 \leq 30$ を満たす。

[0012] ニオブチタン複合酸化物は、充放電に伴ってリチウムイオンを吸蔵放出した場合にも絶縁性である。そこで、従来、ニオブチタン複合酸化物を含む負極には、電子導電性を高めるために炭素材料などの導電剤を添加することが行われている。

[0013] しかしながら、炭素材料はニオブチタン複合酸化物の充電状態に依らず電子伝導性を有しているため、例えばニオブチタン複合酸化物の充電状態 (SOC : State of Charge) が100%の状態でも長期間保存しておく、自己放電が進みやすく、電池の残存容量が低下しやすいという問題がある。

[0014] 実施形態に係る電池では、正極と対面している負極の表面、即ち負極活物質含有層の表面における炭素含有率が、負極活物質含有層の厚さ方向の中央付近における炭素含有率と比較して十分に小さい。具体的には、負極活物質含有層の厚さをAとした場合に、正極と対向した負極活物質含有層の主面において、この主面から $1 \mu m$ の深さにおける炭素含有率 C_1 に対する、当該主面から $0.5A$ の深さにおける炭素含有率 C_2 の比 (C_2 / C_1) が、 $2 \leq C_2 / C_1 \leq 30$ を満たす。このような電池によると、長期間の貯蔵においても自己放電を抑制することができる。

[0015] なお、炭素含有率 C_1 及び C_2 の測定はX線光電子分光 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) にて行うが、XPSの詳細な分析方法は後述する。

[0016] 以下、実施形態に係る電池について詳しく説明する。

実施形態に係る電池は、負極及び正極を具備する。実施形態に係る電池は、例えば、リチウムイオン二次電池又はリチウムイオン非水電解質二次電池であり得る。

[0017] 電池は、負極と正極との間に配置されたセパレータを更に具備することができる。負極、正極及びセパレータは、電極群を構成することができる。電解質は、電極群に保持され得る。電極群において、正極活物質含有層と負極活物質含有層とは、セパレータを介して対向し得る。

[0018] 電池は、電極群及び電解質を収容する外装部材と、負極に電氣的に接続された負極端子と、正極に電氣的に接続された正極端子とを更に具備することができる。

[0019] 以下、負極、正極、非水電解質、セパレータ、外装部材、負極端子及び正極端子について詳細に説明する。

[0020] (1) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質含有層とを含むことができる。負極活物質含有層は、負極活物質としてニオブチタン複合酸化物を含む。負極活物質含有層は、導電剤及び結着剤（バインダ）を含むことができる。

[0021] 負極集電体は、表面に負極活物質含有層を担持していない部分を含むことができる。この部分は、負極タブとして働くことができる。あるいは、負極は、負極集電体とは別体の負極タブをさらに具備することもできる。

[0022] 図1は、実施形態に係る電池が具備する負極の一例を概略的に示す断面図である。

[0023] 負極2は、負極集電体2aと負極活物質含有層2bとを含む。負極活物質含有層2bは、負極集電体2a上に積層された層状の第1領域20bと、第1領域20b上に積層された第2領域21bとを含む。負極集電体2aは、面内方向に伸びた矩形の箔の形態を有する。負極活物質含有層2bは、面内方向に伸びた矩形のシート状の形態を有する。図1には、負極集電体2aの両面上に負極活物質含有層2bが積層されている場合を示している。負極活物質含有層2bは、負極集電体2aの片面上に設けられていてもよい。

[0024] 負極活物質含有層2bの主面は、負極活物質含有層2bが有する複数の面のうち、最大面積を有する面のことを指す。図1に示す負極2では、負極活物質含有層2bの主面は、負極集電体2aと接している第1面50と、この第1面に対向した第2面51とを指す。負極活物質含有層2bが含む第2面51の少なくとも一部は、図示していない正極と対向することができる。

[0025] 図1では、負極活物質含有層2bにおいて、第1領域20bと第2領域2

1 b との間に明確な界面が存在する例を示している。これに限らず、実施形態に係る負極活物質含有層 2 b は、第 1 領域 2 0 b と第 2 領域 2 1 b との間に明確な界面を持たず、第 1 領域 2 0 b から第 2 領域 2 1 b に亘って組成が連続的に変化していてもよい。

[0026] 第 1 領域 2 0 b は、ニオブチタン複合酸化物、バインダ、及び、炭素材料を含む導電剤を含む。ニオブチタン複合酸化物は、例えば粒子形状を有している。ニオブチタン複合酸化物は、一次粒子を主に含んでいてもよく、二次粒子を主に含んでいてもよい。ニオブチタン複合酸化物粒子は、炭素含有層によって被覆されていてもよく、被覆されていなくてもよい。第 1 領域 2 0 b が含むニオブチタン複合酸化物粒子は、炭素含有層により被覆されていることが好ましい。この場合、第 1 領域 2 0 b の電子導電性を大きく高めることができる。また、この場合、第 1 領域 2 0 b において、後述する炭素含有率 C 2 を高めることができる。

[0027] 第 2 領域 2 1 b は、ニオブチタン複合酸化物及びバインダを含む。第 2 領域 2 1 b は、ニオブチタン複合酸化物及びバインダからなってもよい。第 2 領域 2 1 b は、炭素材料を含む導電剤を含んでいない。また、第 2 領域 2 1 b が含むニオブチタン複合酸化物粒子は、炭素含有層により被覆されていない。このため、第 2 領域 2 1 b において、後述する炭素含有率 C 1 は第 1 領域 2 0 b の炭素含有率 C 2 と比較して小さい。

[0028] 負極活物質含有層 2 b の厚みを A とすると、第 1 領域 2 0 b は、第 2 面 5 1 から 0.5 A の深さ部分を含む。また、第 2 領域 2 1 b は、第 2 面 5 1 から 1 μ m の深さ部分を含む。

[0029] 負極活物質含有層 2 b の厚みを A とすると、第 1 領域 2 0 b の厚みは、例えば、A の 0.88 倍～0.97 倍の範囲内にある。第 2 領域 2 1 b の厚みは、例えば、A の 0.03 倍～0.12 倍の範囲内にある。上記のように、第 2 領域 2 1 b の炭素含有率 C 1 は第 1 領域 2 0 b の炭素含有率 C 2 と比較して小さい。それ故、負極活物質含有層 2 b の厚み A に対して第 2 領域 2 1 b の厚みが過度に大きいと、電池の入出力特性が低下するため好ましくない。

。従って、第2領域21bの厚みはできるだけ薄い方が好ましい。

[0030] 負極活物質含有層2bの厚みAは、例えば $25\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内にある。負極活物質含有層2bの厚みAは、電池の用途に応じて適宜変更することができる。例えば、電池をエネルギー密度が要求される用途に使用する場合は、負極活物質含有層2bの厚みAを比較的厚くすることができる。また、電池を入出力特性が要求される用途に使用する場合は、負極活物質含有層2bの厚みAを比較的薄くすることができる。第1領域20bの厚みは、例えば $22\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ の範囲内にある。第1領域20bの厚みは、負極活物質含有層2bの厚みAから第2領域21bの厚みを差し引いた厚みである。第2領域21bの第2面51からの厚みは、例えば $3\mu\text{m}$ 以下である。第2領域21bの第2面51からの厚みは、例えば $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲内にある。第2領域21bの第2面51からの厚みは、 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0031] 炭素含有率C1及びC2は、X線光電子分光（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により分析される。炭素含有率C1は、負極活物質含有層2bの第2面51から第1面50に向かって $1\mu\text{m}$ の深さ部分まで削った後に、この深さにおいてXPSで測定される炭素含有率（atm%）である。言い換えると、炭素含有率C1は、第2領域21b内又は第2領域21bの炭素含有率とも言える。炭素含有率C2は、負極活物質含有層2bの厚みをAとした場合に、負極活物質含有層2bの第2面51から第1面50に向かって $0.5A$ の深さ部分まで削った後に、この深さにおいてXPSで測定される炭素含有率（atm%）である。言い換えると、炭素含有率C2は、第1領域20b内又は第1領域20bの炭素含有率とも言える。

[0032] 負極活物質含有層を削るには、サイカス（SAICAS：Surface And Interfacial Cutting Analysis System）を用いる。サイカスは、表面・界面切削試験装置である。

[0033] XPSは、以下の手順で電池から取り出した負極に対して実施する。まず、電池を 25°C 恒温槽内で、 0.2C 相当の電流値[A]にて 1.5V にな

るまで定電流放電する。その後、1.5 Vにて定電圧放電を1時間に亘って行う。定電圧放電後、電池をアルゴングローブボックス内で解体する。グローブボックス内で外装部材から電極群を取り出し、負極を取り出す。このとき電池の負極端子に接続されている電極が負極と判断できる。取り出した負極をエチルメチルカーボネートに10分間浸漬させ、取り出して乾燥させる。

こうして準備した負極試料に対してXPSを実施する。

[0034] XPSを行うための装置として、PHI社製QuanterasXM、又はこれと同様な機能を有する装置を用いることができる。励起X線源には単結晶分光Al-K α (1486.6 eV)を用い、光電子検出角度は45°とする。

[0035] 炭素含有率C1に対する炭素含有率C2の比(C2/C1)は、 $2 \leq C2/C1 \leq 30$ を満たす。比(C2/C1)が2以上であることにより、電極内部に比べて、表層の電気伝導性が低い状態であるため、二次電池の自己放電を抑制することができる。一方、比(C2/C1)が30を超えると、電極内部に含まれる炭素材料が過剰であり、充放電に伴う電解液分解反応が起こりやすくなることが懸念されるため、比(C2/C1)は30以下である。比(C2/C1)は $8 \leq C2/C1 \leq 21$ であることが好ましい。

[0036] ニオブチタン複合酸化物の例として、例えば単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を挙げることができる。単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の例として、 $Li_xTi_{1-y}M1_yNb_{2-z}M2_zO_{7+\delta}$ で表される化合物が挙げられる。ここで、M1は、Zr, Si, 及びSnからなる群より選択される少なくとも1つである。M2は、V, Ta, 及びBiからなる群より選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 \leq x \leq 5$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ である。単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の具体例として、 $Li_xNb_2TiO_7$ ($0 \leq x \leq 5$) が挙げられる。

[0037] 単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の他の例として、 $Li_xTi_{1-y}M3_{y+z}Nb_{2-z}O_{7-\delta}$ で表される化合物が挙げられる。ここで、M3は、Mg, Fe, Ni,

C o, W, T a, 及びM oより選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 \leq x \leq 5$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、 $-0.3 \leq \delta \leq 0.3$ である。

[0038] ニオブチタン複合酸化物は、上記化合物から選択される1種を含んでいてもよく、2種以上を混合して含んでいてもよい。

[0039] ニオブチタン複合酸化物の平均一次粒子径は、例えば $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にある。ニオブチタン複合酸化物の平均二次粒子径は、例えば $6 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、好ましくは $8 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲内にある。第2領域21bの厚みを小さくし、滑らかな第2領域21bを形成するためには、第2領域21bが含むニオブチタン複合酸化物は一次粒子を主に含むものであることが好ましい。ニオブチタン複合酸化物の平均一次粒子径及び平均二次粒子径は、SEM-EDXとXRD (X-ray diffraction) により測定することができる。

[0040] 先に説明した方法で取り出した負極試料の断面を、A rイオンミリングにより切り出す。切り出した断面において、測定対象の活物質粒子を、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察する。試料のサンプリングについても大気に触れないようにし、アルゴンや窒素など不活性雰囲気で行う。

[0041] 3000倍のSEM観察像にて、幾つかの粒子をランダムに選定する。この際、選定した粒子の粒度分布ができるだけ広くなるように選定する。

[0042] 次に、選定したそれぞれの粒子について、エネルギー分散型X線分光法 (EDX) による元素分析を行う。これにより、選定したそれぞれの粒子に含まれる元素の種類及び量を特定することができる。

[0043] 観察された粒子が、T i、N b及びOを含んでおり、更に、後述するXRD測定で測定対象の活物質からT i N b₂O₇に帰属されるX線回折パターンが得られた場合、測定対象の活物質はT i N b₂O₇であると特定される。

[0044] また、SEM観察像において、二次粒子が観察された場合、観察された二次粒子内をEDXにより組成分析を行う。

[0045] 以上の方法により、測定対象の電池用活物質のSEM像において、T i N

b_2O_3 を含む一次粒子および二次粒子を特定することができる。

[0046] XRD回折パターンの解析と、SEM-EDXによる測定対象の活物質に含まれる各粒子の元素分析の結果を組み合わせることによって、観察された活物質粒子を推定することができる。

[0047] 粒子径を求めるためにはSEM観察を用いる。先に説明した電池用活物質のSEM観察において、3000倍の倍率で、活物質粉末についての像を得る。得られた視野において、一次粒子が接触していることを確認できる粒子群を二次粒子とする。

[0048] 一次粒子の大きさは一次粒子に対応する最少円の直径から求める。具体的には、3000倍の倍率のSEM像において、10回粒径測定を行い、それぞれにおいて得られた最少円の直径の平均を一次粒径とする。平均の算出には、10回測定した内、粒径の最大値及び最小値は用いない。

[0049] 二次粒径も一次粒子と同様の方法で測定する。すなわち、二次粒子に対応する最少円の直径を求める。具体的には、3000倍の倍率のSEM像において、10回粒径測定を行い、それぞれにおいて得られた最少円の直径の平均を二次粒径とする。平均の算出には、10回測定した内、粒径の最大値及び最小値は用いない。

[0050] X線回折(XRD)測定は、CuK α 線を線源として、 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ の測定範囲で行う。この測定により、活物質粒子に含まれる化合物のX線回折パターンを得ることができる。

[0051] 粉末X線回折測定の装置としては、Rigaku社製SmartLabを用いる。測定条件は以下の通りとする：Cuターゲット；45kV 200mA；ソーラスリット：入射及び受光共に 5° ；ステップ幅：0.02deg；スキャン速度：20deg/分；半導体検出器：D/teX Ultra 250；試料板ホルダ：平板ガラス試料板ホルダ（厚さ0.5mm）；測定範囲： $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の範囲。その他の装置を使用する場合は、粉末X線回折用標準Si粉末を用いた測定を行って、上記装置によって得られる結果と同等のピーク強度、半値幅及び回折角の測定結果が得られる条件を見つけ、その条件で試料の測定を

行う。

[0052] 電極についてのXRD測定は、先に説明した方法で取り出した負極を、広角X線回折装置のホルダの面積と同程度に切り出し、直接ガラスホルダーに貼り付けて測定することによって行うことができる。この際、集電体についてのXRDを測定しておき、どの位置に集電体由来のピークが現れるかを把握しておく。また、導電剤や結着剤といった合剤のピークの有無もあらかじめ把握しておく。集電体のピークと活物質のピークとが重なる場合、集電体から活物質含有層を剥離して測定することが望ましい。これは、ピーク強度を定量的に測定する際、重なったピークを分離するためである。もちろん、これらを事前に把握できているのであれば、この操作を省略することができる。活物質含有層を物理的に剥離しても良いが、溶媒中で超音波をかけると剥離しやすい。このようにして回収した活物質含有層を測定することで、活物質粒子の広角X線回折測定を行うことができる。

[0053] 以上の手順により、活物質粒子に含まれる化合物のXRDパターンを得ることができる。得られたXRDパターンから、活物質粒子に含まれる化合物の結晶構造を同定することができる。

[0054] ニオブチタン複合酸化物の粒子のBET比表面積は、特に制限されないが、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、電解液との接触面積を確保することができ、良好な放電レート特性が得られやすく、また充電時間を短縮できる。一方、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、電解液との反応性が高くなり過ぎず、寿命特性を向上させることができる。また、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、後述する電極の製造に用いる、活物質を含むスラリーの塗工性を良好なものにすることができる。

[0055] 負極活物質含有層は、ニオブチタン複合酸化物以外の活物質を更に含んでもよい。ニオブチタン複合酸化物以外の活物質としては、例えば、ラムズデライト構造を有するチタン酸リチウム（例えば $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $0 \leq y \leq 3$ ）、スピネル構造を有するチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 0

$\leq x \leq 3$ ）、単斜晶型二酸化チタン（ $\text{TiO}_2(\text{B})$ ）、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、ホランダイト型チタン複合酸化物及び直方晶型（orthorhombic）チタン含有複合酸化物を挙げることができる。

[0056] 直方晶型チタン含有複合酸化物の例として、 $\text{Li}_{2+a}\text{M}(\text{I})_{2-b}\text{Ti}_{6-c}\text{M}(\text{II})_d\text{O}_{14+\sigma}$ で表される化合物が挙げられる。ここで、 $\text{M}(\text{I})$ は、 Sr 、 Ba 、 Ca 、 Mg 、 Na 、 Cs 、 Rb 及び K からなる群より選択される少なくとも1つである。 $\text{M}(\text{II})$ は Zr 、 Sn 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 Mn 、 Ni 、及び Al からなる群より選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 \leq a \leq 6$ 、 $0 \leq b < 2$ 、 $0 \leq c < 6$ 、 $0 \leq d < 6$ 、 $-0.5 \leq \sigma \leq 0.5$ である。直方晶型チタン含有複合酸化物の具体例として、 $\text{Li}_{2+a}\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ （ $0 \leq a \leq 6$ ）が挙げられる。

[0057] 導電剤は、集電性能を高め、且つ、活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために配合される。導電剤は、炭素材料を含む。炭素材料の例は、気相成長カーボン繊維（Vapor Grown Carbon Fiber；V G C F）、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ及びフラーレンを含む。カーボンブラックの例は、アセチレンブラック及びケッチェンブラックを含む。これらの1つを導電剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせ導電剤として用いてもよい。或いは、導電剤を用いる代わりに、活物質粒子の表面に、炭素含有層によるコートや電子導電性無機材料コートを施してもよい。

[0058] ここで、炭素含有層が含む炭素成分について説明する。

炭素含有層を532 nmの測定光源を用いたラマン分光によって分析すると、炭素成分の結晶性を判断することができる。炭素成分についてのラマンチャートにおける、 1580 cm^{-1} 付近に観測されるGバンドは、グラファイト構造に由来するピークであり、 1330 cm^{-1} 付近に観測されるDバンドは、炭素の欠陥構造に由来するピークである。Gバンド及びDバンドは、様々な要因により、 1580 cm^{-1} 及び 1330 cm^{-1} から、それぞれ $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ 程ずれることがあり得る。

[0059] ラマンチャートにおけるGバンドのピーク強度 I_G とDバンドのピーク強度

I_D との比 I_G/I_D が 0.8 以上 1.2 以下である炭素材料は、グラファイトの良好な結晶性を有することを意味する。このような炭素成分は優れた導電性を有することができる。

[0060] (炭素含有層が含む炭素成分の確認方法)

炭素含有層が含む炭素成分の結晶性を定量評価する手法としては、顕微ラマン測定装置を用いることができる。顕微ラマン装置としては、例えば、Thermo Fisher Scientific ALMEGAを用いることができる。測定条件は、例えば、測定光源の波長 532 nm、スリットサイズ 25 μ m、レーザー強度 10%、露光時間 5 s、積算回数 10 回とすることができる。

[0061] ラマン分光測定は、例えば、以下に説明する手順により行うことができる。

[0062] 電池に組み込まれた負極活物質粒子を評価する場合、まず、電池をリチウムイオンが完全に脱離した状態にするために、電池を完全に放電状態にする。但し、放電状態でも残留したリチウムイオンが僅かに存在することがあり得る。

[0063] 次に、アルゴンを充填したグローブボックス中で電池を分解し、電極を適切な溶媒で洗浄する。この際、例えばエチルメチルカーボネートなどを用いると良い。次に、洗浄した電極から活物質含有層を剥離し、試料を採取する。

[0064] 採取した試料を用いて、例えば先に説明した条件により、ラマン分光測定を行う。

[0065] 測定に際しては、集電体、並びに導電剤及び結着剤といった合剤に含まれる他の成分のラマン活性の有無及びそのピーク位置を把握しておく。複数のピークが重なっている場合は活物質材料以外の成分に関するピークを分離する必要がある。

[0066] 活物質含有層において活物質材料（例えば、ニオブチタン複合酸化物粒子の表面に炭素含有層がコートされている場合）が導電剤と混合されている場

合、活物質材料に含まれる炭素材料と、導電剤として組み込まれた炭素材料を区別することが困難であることがあり得る。このような場合、両者を区別する方法の1つとして、例えば溶剤によって結着剤を溶解、除去した後、遠心分離を行なって、比重の大きい活物質材料を取り出す方法が考えられる。このような方法によると、活物質材料と導電剤とを分離することができるので、活物質材料に含まれていた炭素材料は、活物質材料に含まれた状態のまま、測定に供することができる。

[0067] 或いは、顕微ラマン分光によるマッピングによって活物質材料由来のスペクトル成分からマッピングを実施して導電剤成分と活物質材料成分との切り分けを行い、その後活物質材料成分に対応するラマンスペクトルのみを抽出して評価する手法をとることもできる。

[0068] 結着剤は、分散された活物質の間隙を埋め、また、活物質と負極集電体を結着させるために配合される。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoro ethylene ; P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride ; P V d F)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物、カルボキシルメチルセルロース (carboxymethyl cellulose ; C M C)、C M Cの塩、ポリイミド及びポリアミドが含まれる。これらの1つを結着剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせる結着剤として用いてもよい。

[0069] 負極活物質含有層2bが含む第1領域20bにおける負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、負極活物質70重量%以上96重量%以下、導電剤2重量%以上28重量%以下および結着剤2重量%以上28重量%以下にすることが好ましい。導電剤は、2重量%以上の割合で配合することにより高い集電性能による優れた大電流特性が得られる。また、結着剤量を2重量%以上にすることにより、負極活物質含有層と負極集電体の結着性を高くしてサイクル特性を向上することができる。一方、高容量化の観点から、導電剤および結着剤はそれぞれ28重量%以下であることが好ましい。

[0070] 負極活物質含有層2bが含む第2領域21bにおける負極活物質及び結着

剤の配合割合は、負極活物質 90 重量%以上 98 重量%以下、及び結着剤 2 重量%以上 10 重量%以下にすることが好ましい。

[0071] 負極集電体は、1.0V よりも貴である電位範囲において電気化学的に安定であるアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0072] 次に、実施形態に係る電池が含む負極の製造方法を説明する。

[0073] この負極は、例えば、負極活物質含有層 2b が含む第 1 領域 20b を形成するための第 1 スラリーと、第 2 領域 21b を形成するための第 2 スラリーとを同時に集電体に塗布し、乾燥して製造することができる。本明細書では、この場合を二層同時塗工と呼ぶ。或いは、負極は、第 1 スラリーを集電体に塗布した後に乾燥して第 1 領域 20b を形成した後に、更に第 2 スラリーを塗布した後に乾燥することにより、第 1 領域 20b 上に第 2 領域 21b を形成することができる。本明細書では、この場合を逐次塗工と呼ぶ。

[0074] 二層同時塗工の場合の製造方法の一例を、図 2 及び図 3 を参照しながら説明する。二層同時塗工によると、例えば、第 1 領域 20b と第 2 領域 21b との間に明確な界面を持たない負極活物質含有層 2b を製造することができる。

[0075] 二層同時塗工では、負極集電体 2a の表面及び裏面のうちの少なくとも一方に、第 1 領域 20b を形成するための第 1 スラリーと、第 2 領域 21b を形成するための第 2 スラリーを同時に塗工する。第 1 スラリーは、例えば、ニオブチタン複合酸化物、導電剤及び結着剤を適切な溶媒に懸濁して調製する。第 2 スラリーは、例えば、ニオブチタン複合酸化物及び結着剤を適切な溶媒に懸濁して調製する。

[0076] 塗工工程の一例を図 2 及び図 3 に示す。塗工装置 40 は、第 1 スラリー（以下、スラリー I とする）を収容するタンク 42 と、第 2 スラリー（以下、スラリー II とする）を収容するタンク 43 とを備え、集電体などの基材にスラリー I 及びスラリー II を同時に塗布する構成になっている。スラリー I の吐出口における塗工方向と直交する幅は、負極活物質含有層 2b が含む第 1 領域 20b の塗工幅と対応している。所定の寸法に裁断される前の長尺

状の負極集電体 2 a を、搬送ローラ 4 1 によって、塗工装置 4 0 のスラリー吐出口に搬送する。図 3 において、スラリー I 吐出口 4 2 a は、スラリー I 吐出口 4 3 a よりも集電体の上流側に位置している。スラリー I 吐出口 4 2 a の塗工方向と直交する幅は、スラリー I 吐出口 4 3 a の塗工方向と直交する幅よりも狭くなっている。塗工装置 4 0 から負極集電体 2 a 上に、短辺方向の両端部を除き、スラリー I が塗布される。これとほぼ同時期に、スラリー II がスラリー I の塗布領域からはみ出すように重ね塗りされる。スラリー I が乾く前にスラリー I にスラリー II が重ね塗りされているため、スラリー I の表面形状にスラリー II が追従しやすくなる。その後、スラリーを乾燥させた後、乾燥後のものにロールプレスを施し、所定のサイズに裁断して負極を得ることができる。

[0077] 逐次塗工の場合、例えば、上記第 1 スラリーを長尺状の負極集電体 2 a の片面又は両面に塗布する。次いで、塗布したスラリーを乾燥させて、負極集電体 2 a 上に第 1 領域 2 0 b が積層された積層体を得る。次に、上記第 2 スラリーを、第 1 領域 2 0 b 上に塗布する。このとき、第 2 スラリーを、既に形成された第 1 領域 2 0 b の短辺方向の長さよりも長い塗工幅で、第 1 領域 2 0 b 上及び負極集電体 2 a 上に塗布することができる。その後、塗布した第 2 スラリーを乾燥させて、負極集電体 2 a、第 1 領域 2 0 b 及び第 2 領域 2 1 b からなる積層体を得る。この積層体にプレスを施し、所定のサイズに裁断して負極を得ることができる。

[0078] (2) 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面もしくは両面に担持され、正極活物質、正極導電剤及び結着剤を含む正極活物質含有層（正極材料層）とを含む。

[0079] 正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.3$)、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$)、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M は Mg、Co、Al 及び Ni からなる群より選択される

少なくとも1種類の元素、 $0 < x < 0.2$ ）、 LiMPO_4 （MはFe、Co及びNiからなる群より選択される少なくとも1種類の元素）などである。

[0080] 他の例として、層状構造を有する Li_uMeO_2 （Meは、Ni、Co、及びMnからなる群より選択される少なくとも1種）が挙げられる。例えば、リチウムニッケル複合酸化物（例えば、 Li_uNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば、 Li_uCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_u\text{Ni}_{1-s}\text{Co}_s\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_u\text{Mn}_s\text{Co}_{1-s}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_u\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_u\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Al}_t\text{O}_2$ ）、また、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_u\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_u\text{Mn}_{2-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、 Li_uFePO_4 、 Li_uMnPO_4 、 $\text{Li}_u\text{Mn}_{1-s}\text{Fe}_s\text{PO}_4$ 、 Li_uCoPO_4 ）が挙げられる。上記において、 $0 < u \leq 1$ であり、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $0 \leq t \leq 1$ であることが好ましい。活物質として、 $\text{Li}_u\text{Mn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_u\text{Mn}_{2-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ などのスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を単独で用いてもよく、或いは、複数の化合物を組合せて用いてもよい。

[0081] 高い入出力性能および優れた寿命性能を得やすいため、中でもスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_u\text{Mn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_u\text{Mn}_{2-s}\text{Al}_s\text{O}_4$ ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_uCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_u\text{Ni}_{1-s}\text{Co}_s\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（ $\text{Li}_u\text{Mn}_s\text{Co}_{1-s}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば $\text{Li}_u\text{Ni}_{1-s-t}\text{Co}_s\text{Mn}_t\text{O}_2$ ）、又はオリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば、 Li_uFePO_4 、 Li_uMnPO_4 、 $\text{Li}_u\text{Mn}_{1-s}\text{Fe}_s\text{PO}_4$ 、 Li_uCoPO_4 ）を含むことが好ましい。上記において、 $0 < u \leq 1$ であり、 $0 \leq s \leq 1$ であり、 $0 \leq t \leq 1$ であることが好ましい。

[0082] 結着剤の例には、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム（

SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリイミド、ポリアミドなどを挙げることができる。結着剤の種類は1種類または2種類以上に行うことができる。

[0083] 正極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを挙げることができる。導電剤の種類は1種類または2種類以上に行うことができる。

[0084] 正極活物質含有層における正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80重量%以上95重量%以下、導電剤3重量%以上18重量%以下および結着剤2重量%以上17重量%以下にすることが好ましい。

[0085] 集電体は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔が好ましく、平均結晶粒径は50 μm 以下、より好ましくは30 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下であることが望ましい。このような平均結晶粒径を有するアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔からなる集電体は、強度を飛躍的に増大させることができ、正極を高いプレス圧で高密度化することが可能になり、電池容量を増大させることができる。

[0086] 平均結晶粒径が50 μm 以下のアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔は、材料組成、不純物、加工条件、熱処理履歴ならび焼なましの加熱条件など多くの因子に複雑に影響され、前記結晶粒径(直径)は製造工程の中で、前記諸因子を組み合わせ調整される。

[0087] 集電体の厚さは、20 μm 以下、より好ましくは15 μm 以下である。アルミニウム箔の純度は99%以上が好ましい。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。一方、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は1%以下にすることが好ましい。

[0088] 正極は、例えば正極活物質、正極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られたスラリーを正極集電体に塗布して乾燥させることにより正極活物質含有層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。その他、正

極活物質、正極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極活物質含有層として用いてもよい。

[0089] 正極活物質含有層は、20%以上50%以下の気孔率を有することが好ましい。このような気孔率を有する正極活物質含有層を備えた正極は高密度で、かつ非水電解質との親和性に優れる。より好ましい気孔率は、25%以上40%以下である。

[0090] 正極活物質含有層の密度は、 2.5 g/cm^3 以上にすることが好ましい。

[0091] (3) 非水電解質

非水電解質は、電解質塩を非水溶媒に溶解し調整される液状非水電解質、液状非水電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。

[0092] 電解質塩は、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩を挙げることができる。これらの電解質塩は、単独または2種類以上を混合しても良い。

[0093] 電解質塩は、有機溶媒に対して 0.5 mol/L 以上 2.5 mol/L 以下の範囲で溶解させることが好ましい。

[0094] 非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート；ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) などの環状エーテル；ジメトキシエタン (DME) などの鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン (BL) などの環状エステル；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などの鎖状エステル；アセトニトリル (AN

）；スルホラン（S L）等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

[0095] ゲル状非水電解質に用いる高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリエチレンオキシド（P E O）等を挙げることができる。

[0096] （4）セパレータ

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルローズ、またはポリフッ化ビニリデン（P V d F）を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布などを挙げることができる。

[0097] （5）外装部材

外装部材は、ラミネートフィルムから形成しても金属製容器で構成してもよい。金属製容器を用いる場合、蓋は容器と一体または別部材にすることができる。金属製容器の肉厚は0.5 mm以下、0.2 mm以下であるとより好ましい。外装部材の形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型などが挙げられる。携帯用電子機器などに積載される小型電池の他、二輪ないしは四輪の自動車に積載される大型電池でもよい。

[0098] ラミネートフィルム製外装部材の肉厚は0.2 mm以下であることが望ましい。ラミネートフィルムの例には、樹脂フィルムと樹脂フィルム間に配置された金属層とを含む多層フィルムが挙げられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えば、ポリプロピレン（P P）、ポリエチレン（P E）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（P E T）などの高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に成形することができる。

[0099] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金などから作られる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウムまたはアルミニウム合金において、鉄、銅、

ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は100ppm以下にすることが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上で好ましい。

[0100] アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器は、平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。平均結晶粒径を $50\mu\text{m}$ 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製容器の強度を飛躍的に増大させることができ、容器のより一層の薄肉化が可能になる。その結果、軽量かつ高出力で長期信頼性に優れた車載などに適切な非水電解質電池を実現することができる。

[0101] (6) 負極端子及び正極端子

負極端子は、その一部が負極の一部に電氣的に接続されることによって、負極と外部端子との間で電子が移動するための導体として働くことができる。負極端子は、例えば、負極集電体、特に負極タブに接続することができる。同様に、正極端子は、その一部が正極の一部に電氣的に接続されることによって、正極と外部回路との間で電子が移動するための導体として働くことができる。正極端子は、例えば、正極集電体、特に正極タブに接続することができる。負極端子及び正極端子は、電気伝導性の高い材料から形成されていることが好ましい。集電体に接続する場合、接触抵抗を低減させるために、これらの端子は、集電体と同様の材料からなることが好ましい。

[0102] 次に、実施形態に係る電池の例を、図面を参照しながら更に詳細に説明する。

[0103] 図4は、実施形態に係る電池の一例を示す一部切欠き斜視図である。図5は、図4に示す電池のA部の拡大断面図である。

[0104] 図4及び図5に示す電池100は、扁平型の電極群1を具備する。扁平型の電極群1は、負極2と、正極3と、セパレータ4とを含む。電極群1は、負極2及び正極3をその間にセパレータ4を介在させて扁平形状となるように渦巻き状に捲回した構造を有する。なお、ここでは捲回型電極群について説明するが、電極群は、負極2とセパレータ4と正極3とを複数積層させた

積層型電極群であってもよい。

[0105] 負極２は、図５に示すように、負極集電体２aと、負極集電体２a上に担持された負極活物質含有層２bとを具備する。正極３は、図５に示すように、正極集電体３aと、正極集電体３a上に担持された正極活物質含有層３bとを具備する。図５に示すように、負極活物質含有層２bは、正極（正極活物質含有層３b）と対向した主面を含んでいる。

[0106] 図４に示すように、電池１００において、負極２には帯状の負極端子５が電氣的に接続されている。より具体的には、負極端子５が負極集電体２aに接続されている。また、正極３には帯状の正極端子６が電氣的に接続されている。より具体的には、正極端子６が正極集電体３aに接続されている。

[0107] また、電池１００は、容器としてのラミネートフィルム製の外装容器７を更に具備している。即ち、電池１００は、ラミネートフィルム製の外装容器７からなる外装部材を具備する。

[0108] 電極群１は、ラミネートフィルム製の外装容器７内に收容されている。ただし、負極端子５及び正極端子６の端部が外装容器７から延出している。ラミネートフィルム製の外装容器７内には、図示しない非水電解質が收容されている。非水電解質は、電極群１に含浸されている。外装容器７は、周縁部がヒートシールされており、それにより、電極群１及び非水電解質が封止されている。

[0109] 次に、第１の実施形態に係る電池の他の例を、図６を参照しながら詳細に説明する。図６は、第１の実施形態に係る電池の他の例を示す一部切欠き斜視図である。

[0110] 図６に示す電池２００は、外装部材が金属製容器１７a及び封口板１７bから構成されている点で、図４及び図５に示す電池１００と異なる。

[0111] 扁平型の電極群１１は、図４及び図５に示す電池１００における電極群１と同様に、負極と、正極と、セパレータとを含む。また、電極群１１は、電極群１と同様な構造を有している。ただし、電極群１１では、後述するとおり負極端子５及び正極端子６に代わって、負極タブ１５a及び正極タブ１６

aが、それぞれ、負極及び正極に接続されている。

[0112] 図6に示す電池200では、このような電極群11が、金属製容器17aの中に收容されている。金属製容器17aは、図示しない非水電解質をさらに収納している。金属製容器17aは、金属製の封口板17bにより封止されている。金属製容器17aと封口板17bとは、例えば外装部材としての外装缶を構成する。

[0113] 負極タブ15aは、その一端が負極集電体に電氣的に接続され、他端が負極端子15に電氣的に接続されている。正極タブ16aは、その一端が正極集電体に電氣的に接続され、他端が封口板17bに固定された正極端子16に電氣的に接続されている。正極端子16は、封口板17bに絶縁部材17cを介して固定されている。正極端子16と封口板17bとは、絶縁部材17cにより電氣的に絶縁されている。

[0114] 第1実施形態に係る電池は、炭素材料を含む導電剤、及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備する。負極活物質含有層は、正極と対向した主面を含む。負極活物質含有層の厚さをAとした場合に、上記主面から $1\mu\text{m}$ の深さにおける炭素含有率C1に対する、上記主面から0.5Aの深さにおける炭素含有率C2の比($C2/C1$)は、 $2 \leq C2/C1 \leq 30$ を満たす。この電池は、長期間の貯蔵においても自己放電を抑制することができる。

[0115] (第2の実施形態)

第2の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第1の実施形態に係る電池を含む。

[0116] 第2の実施形態に係る電池パックは、複数の電池を備えることもできる。複数の電池は、電氣的に直列に接続することもできるし、又は電氣的に並列に接続することもできる。或いは、複数の電池を、直列及び並列の組み合わせで接続することもできる。

[0117] 第2の実施形態に係る電池パックは、例えば、電池を5つ具備することもできる。これらの電池は、直列に接続されることができる。また、直列に接

続された電池は、組電池を構成することができる。即ち、第２の実施形態に係る電池パックは、組電池を具備することもできる。

[0118] 第２の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を具備することができる。複数の組電池は、直列、並列、又は直列及び並列の組み合わせで接続することができる。

[0119] 以下に、第２の実施形態に係る電池パックの一例を、図７及び図８を参照しながら説明する。図７は、第２の実施形態に係る電池パックの一例を示す分解斜視図である。図８は、図７に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図である。

[0120] 図７及び図８に示す電池パック２０は、複数個の単電池２１を備える。単電池２１は、図４を参照しながら説明した第１の実施形態に係る一例の扁平型電池１００であり得る。

[0121] 複数の単電池２１は、外部に延出した負極端子５及び正極端子６が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ２２で締結されることにより、組電池２３を構成している。これらの単電池２１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。

[0122] プリント配線基板２４は、単電池２１の負極端子５及び正極端子６が延出する側面に対向するように配置されている。プリント配線基板２４には、図８に示すようにサーミスタ２５、保護回路２６及び外部機器への通電用端子２７が搭載されている。なお、プリント配線基板２４には、組電池２３と対向する面に、組電池２３の配線との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。

[0123] 正極側リード２８は、組電池２３の最下層に位置する正極端子６に接続され、その先端はプリント配線基板２４の正極側コネクタ２９に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード３０は、組電池２３の最上層に位置する負極端子５に接続され、その先端はプリント配線基板２４の負極側コネクタ３１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２９及び３１は、プリント配線基板２４に形成された配線３２及び３３を通して保護回

路 2 6 に接続されている。

- [0124] サーミスタ 2 5 は、単電池 2 1 の温度を検出し、その検出信号は保護回路 2 6 に送信される。保護回路 2 6 は、所定の条件で保護回路 2 6 と外部機器への通電用端子 2 7 との間のプラス側配線 3 4 a 及びマイナス側配線 3 4 b を遮断できる。所定の条件の一例としては、サーミスタ 2 5 の検出温度が所定温度以上になったときを挙げられる。また、所定の条件の他の例とは、単電池 2 1 の過充電、過放電、又は過電流等を検出したときを挙げられる。この過充電等の検出は、個々の単電池 2 1 もしくは組電池 2 3 全体について行われる。なお、個々の単電池 2 1 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位又は負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 7 及び図 8 の電池パック 2 0 は、単電池 2 1 それぞれに電圧検出のための配線 3 5 が接続されている。これら配線 3 5 を通して検出信号が保護回路 2 6 に送信される。
- [0125] 正極端子 6 及び負極端子 5 が突出する側面を除く組電池 2 3 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 3 6 がそれぞれ配置されている。
- [0126] 組電池 2 3 は、各保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 と共に収納容器 3 7 内に収納される。即ち、収納容器 3 7 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の一方の内側面それぞれに保護シート 3 6 が配置され、短辺方向の他方の内側面にプリント配線基板 2 4 が配置される。組電池 2 3 は、保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。蓋 3 8 は、収納容器 3 7 の上面に取り付けられている。
- [0127] なお、組電池 2 3 の固定には粘着テープ 2 2 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮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を結束させる。
- [0128] 図 7 及び図 8 では単電池 2 1 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。さらに、組み上がった電池パックを直列及び／又は並列に接続することもできる。
- [0129] また、第 2 の実施形態に係る電池パックの態様は用途により適宜変更され

る。第2の実施形態に係る電池パックの用途としては、大電流性能でのサイクル性能が望まれるものが好ましい。具体的な用途としては、デジタルカメラの電源用や、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及びアシスト自転車等の車載用が挙げられる。第2の実施形態に係る電池パックの用途としては、特に、車載用が好適である。

[0130] 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備えている。したがって、第2の実施形態に係る電池パックは、長期間の貯蔵においても自己放電を抑制することができる。

実施例

[0131] 以下、実施例に基づいて上記実施形態をさらに詳細に説明する。

[0132] (実施例1)

<負極の作製>

(第1スラリー(第1領域形成用スラリー)の調製)

炭素コート処理

負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の TiNb_2O_7 粒子を用意した。 TiNb_2O_7 は二次粒子を多く含んでいた。 TiNb_2O_7 粒子95重量%とカルボキシルメチルセルロース(CMC)5重量%を混合し、これにエタノールを加えてボールミルを用いて粉碎、均一混合を行った。混合後の粒子を、窒素雰囲気下、 700°C の温度で1時間に亘る熱処理に供して、 TiNb_2O_7 粒子の表面及び二次粒子の内部に炭素含有層を形成し、炭素コートされた負極活物質粒子を得た。炭素コートされた負極活物質粒子における炭素の含有量は1重量%であった。また、この負極活物質粒子の平均一次粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0133] スラリー調製

炭素コートされた負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で95:3:2となるように配合してn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数 1000 rpm で、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラ

リーを調製した。

[0134] (第2スラリー (第2領域形成用スラリー) の調製)

負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ 粒子は一次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ の平均一次粒子径は $0.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $TiNb_2O_7$ 粒子と、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用意した。これらを、95 : 5の重量比で混合して混合物を得た。得られた混合物をn-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散して、ボールミルを用いて回転数 1000 rpm で、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第2スラリーを調製した。

[0135] (逐次塗工及びプレス)

厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面上に、第1スラリーを $80\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で塗布し、乾燥させた。次いで、乾燥後の第1スラリー上に第2スラリーを $5\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で塗布し、乾燥させた。乾燥後の積層体にプレスを施し、所定のサイズに裁断した後、更に真空乾燥を行って負極を得た。なお、集電体の一方の長辺に負極活物質含有層無担持の部分の設け、この箇所を負極集電タブとした。集電体の両面上に形成された負極活物質含有層の厚さは $34\text{ }\mu\text{m}$ であり、第1領域の厚さは $32\text{ }\mu\text{m}$ であり、第2領域の厚さは $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。表3に示す通り、負極活物質含有層の厚さAに対する第1領域の厚さ比は0.94倍で、負極活物質含有層の厚さAに対する第2領域の厚さ比は0.06倍であった。

[0136] <正極の作製>

正極活物質として $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ 粒子、導電剤としてカーボンブラック、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用意した。これらを、90 : 5 : 5の重量比で混合して混合物を得た。次に、得られた混合物をn-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散して正極スラリーを調製した。厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に正極スラリーを塗布し、乾燥を行った。その後、ロールプレスを施し、所定のサイズに裁断して正極を得た。

[0137] 正極活物質含有層それぞれの厚さは $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、集電体の一方の長辺に正極活物質含有層無担持の部分の設け、この箇所を正極集電タブとした。

[0138] <電極群の作製>

得られた正極及び負極の間に、厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ で、空隙率が 70% のセルローズ繊維不織布を介在させながら扁平の渦巻状に捲回することにより、捲回型電極群を製造した。

[0139] <非水電解質の調製>

プロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比が $1:2$ になるように混合して混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 M の濃度で溶解させて液状非水電解質を調製した。

[0140] <電池の作製>

作製した電極群を、厚さが 0.25 mm のアルミニウム合金（Al純度 99% ）からなる金属缶に挿入した。次に、液状非水電解質を容器内の電極群に注液し、容器を封止することにより、厚さ 13 mm 、幅 62 mm 、高さ 96 mm の角形の二次電池を作製した。

[0141] （実施例2）

第1スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0142] 負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の TiNb_2O_7 粒子を用意した。 TiNb_2O_7 は一次粒子を多く含んでいた。 TiNb_2O_7 粒子の平均一次粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。この TiNb_2O_7 粒子は炭素含有層を含んでいない。

[0143] 負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で $90:6:4$ となるように配合してn-メチルピロリドン（NMP）溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数 1000 rpm で、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0144] (実施例3)

第1スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0145] 負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ は二次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ 粒子の平均二次粒子径は $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $TiNb_2O_7$ 粒子は炭素含有層を含んでいない。

[0146] 負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で90:6:4となるように配合してn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数1000rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0147] (実施例4)

第1スラリーの調製の際に、負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で95:3:2となるように配合したことを除いて、実施例3と同様に二次電池を作製した。

[0148] (実施例5)

第1スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0149] 炭素コート処理

負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ は二次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ 粒子95重量%とカルボキシメチルセルロース(CMC)5重量%を混合し、これにエタノールを加えてボールミルを用いて粉砕、均一混合を行った。混合後の粒子を、窒素雰囲気下、 700°C の温度で1時間に亘る熱処理に供して、 $TiNb_2O_7$ 粒子の表面及び二次粒子の内部に炭素含有層を形成し、炭素コートされた負極活物質粒子を得た。炭素コートされた負極活物質粒子における炭素の含有量は1重量%であった。また、この負極活物質粒子の平均一次粒子径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

。

[0150] スラリー調製

炭素コートされた負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で97:1:2となるように配合してn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数1000rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0151] (実施例6)

第1スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0152] 炭素コート処理

負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ は二次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ 粒子95重量%とカルボキシメチルセルロース(CMC)5重量%を混合し、これにエタノールを加えてボールミルを用いて粉碎、均一混合を行った。混合後の粒子を、窒素雰囲気下、 700°C の温度で1時間に亘る熱処理に供して、 $TiNb_2O_7$ 粒子の表面及び二次粒子の内部に炭素含有層を形成し、炭素コートされた負極活物質粒子を得た。炭素コートされた負極活物質粒子における炭素の含有量は1重量%であった。また、この負極活物質粒子の平均一次粒子径は $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0153] スラリー調製

炭素コートされた負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で90:6:4となるように配合してn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数1000rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0154] (実施例7)

第1スラリー及び第2スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施

例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0155] (第 1 スラリー (第 1 領域形成用スラリー) の調製)

炭素コート処理

負極活物質粒子として、 N_2 吸着による BET 法による比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ は二次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ 粒子 95 重量%とカルボキシメチルセルロース (CMC) 5 重量%を混合し、これにエタノールを加えてボールミルを用いて粉砕、均一混合を行った。混合後の粒子を、窒素雰囲気下、 700°C の温度で 1 時間に亘る熱処理に供して、 $TiNb_2O_7$ 粒子の表面及び二次粒子の内部に炭素含有層を形成し、炭素コートされた負極活物質粒子を得た。炭素コートされた負極活物質粒子における炭素の含有量は 1 重量%であった。また、この負極活物質粒子の平均一次粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0156] スラリー調製

炭素コートされた負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) 及びスチレンブタジエンゴム (SBR) とを重量比で 94 : 2 : 2 : 2 となるように配合して水溶媒に分散させ、プラネタリーミキサーを用いて回転数 80 rpm で、かつ攪拌時間が 2 時間の条件で攪拌を行い、第 1 スラリーを調製した。

[0157] (第 2 スラリー (第 2 領域形成用スラリー) の調製)

負極活物質粒子として、 N_2 吸着による BET 法による比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ 粒子は一次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ の平均一次粒子径は $0.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $TiNb_2O_7$ 粒子と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) 及びスチレンブタジエンゴム (SBR) を用意した。これらを、96 : 2 : 2 の重量比で混合して混合物を得た。得られた混合物を水溶媒に分散して、プラネタリーミキサーを用いて回転数 80 rpm で、かつ攪拌時間が 2 時間の条件で攪拌を行い、第 2 スラリーを調製した。

[0158] (実施例 8)

第1スラリーを以下の通り調製したことを除いて、実施例7と同様に二次電池を作製した。

[0159] 負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ の $TiNb_2O_7$ 粒子を用意した。 $TiNb_2O_7$ は二次粒子を多く含んでいた。 $TiNb_2O_7$ 粒子の平均一次粒子径は $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。この $TiNb_2O_7$ 粒子は炭素含有層を含んでいない。

[0160] 負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース(CMC)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)とを重量比で90:5:2.5:2.5となるように配合して水溶媒に分散させ、プラネタリーミキサーを用いて回転数80rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0161] (実施例9)

第1スラリー及び第2スラリーの塗布、乾燥を二層同時塗工で行ったことを除いて、実施例8と同様に二次電池を作製した。

[0162] 二層同時塗工は、図2及び図3を参照しながら上述した方法により行った。負極集電体として厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を使用した。このアルミニウム箔の両面上に、第1スラリーを $80\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で、第2スラリーを $5\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で二層同時に塗布し、乾燥させた。乾燥後の積層体にプレスを施し、所定のサイズに裁断した後、更に真空乾燥を行って負極を得た。

[0163] (実施例10)

第1スラリー及び第2スラリーの塗布、乾燥を二層同時塗工で行ったことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0164] 二層同時塗工は、図2及び図3を参照しながら上述した方法により行った。負極集電体として厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を使用した。このアルミニウム箔の両面上に、第1スラリーを $80\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で、第2スラリーを $5\text{ g}/\text{m}^2$ の目付で二層同時に塗布し、乾燥させた。乾燥後の積層体にプレスを施し、所定のサイズに裁断した後、更に真空乾燥を行って負極を得た。

[0165] (実施例11)

(第1スラリー(第1領域形成用スラリー)の調製)

実施例1と同様の方法で炭素コートを施した $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 負極活物質粒子を用意した。 $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 負極活物質粒子は二次粒子を多く含んでいた。この負極活物質粒子の平均一次粒子径は $1\mu\text{m}$ 、平均二次粒子径が $10\mu\text{m}$ であった。また、炭素コートされた $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 負極活物質粒子の炭素含有量は1重量%であった。炭素コートされた $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で95:3:2となるように配合してn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数1000rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第1スラリーを調製した。

[0166] (第2スラリー(第2領域形成用スラリー)の調製)

負極活物質粒子として、 N_2 吸着によるBET法による比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 粒子を用意した。 $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 粒子は一次粒子を多く含んでいた。 $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 粒子の平均一次粒子径は $0.9\mu\text{m}$ であった。この $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$ 粒子と、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用意した。これらを、95:5の重量比で混合して混合物を得た。得られた混合物をn-メチルピロリドン(NMP)溶媒に分散して、ボールミルを用いて回転数1000rpmで、かつ攪拌時間が2時間の条件で攪拌を行い、第2スラリーを調製した。

[0167] (二層同時塗工及びプレス)

負極集電体として厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を使用した。このアルミニウム箔の両面上に、第1スラリーを $110\text{g}/\text{m}^2$ の目付で、第2スラリーを $5\text{g}/\text{m}^2$ の目付で二層同時に塗布し、乾燥させた。乾燥後の積層体にプレスを施し、所定のサイズに裁断した後、更に真空乾燥を行って負極を得た。作製した負極を用いたことを除いて、実施例1と同様に二次電池を作製した。

[0168] (比較例 1)

第 1 スラリーのみを使用したことを除いて、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0169] (比較例 2)

第 1 スラリーの調製の際に、負極活物質粒子と、導電剤としてカーボンブラック粉末と、結着剤として P V d F とを重量比で 80 : 17 : 3 となるように配合したことを除いて、実施例 1 と同様に二次電池を作製した。

[0170] 表 1 及び表 2 に、実施例 1 ~ 11 並びに比較例 1 及び 2 に係る二次電池の作製条件をまとめる。表 1 及び表 2 において、「負極活物質粒子形態」の列には、負極活物質粒子に占める一次粒子及び二次粒子の重量割合のうち、より割合が大きい方の粒子形態を記載している。「負極活物質平均粒子径 (μm)」の列には、「負極活物質粒子形態」の列に記載した粒子形態に対応した平均粒子径を記載している。例えば、実施例 2 における「負極活物質平均粒子径 (μm)」の列には負極活物質粒子の平均一次粒子径を示しており、実施例 5 における「負極活物質平均粒子径 (μm)」の列には負極活物質粒子の平均二次粒子径を示している。「C コート」の列には、該当するスラリーにおいて使用した負極活物質粒子が炭素含有層を含んでいるか否かを示している。

[0171]

[表1]

	スラリー 塗工方法	第1スラリー					Cコート 有無	バインダ 種類	重量比 活物質:導電剤:結着剤
		負極活物質 種類	負極活物質 粒子形態	負極活物質 比表面積 (m^2/g)	負極活物質 平均粒子径 (μm)	負極活物質			
実施例1	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	10	10		有り	PVdF	95:3:2
実施例2	逐次塗工	Nb_2TiO_7	一次粒子	10	1		無し	PVdF	90:6:4
実施例3	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	5	12		無し	PVdF	90:6:4
実施例4	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	5	12		無し	PVdF	95:3:2
実施例5	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	8	20		有り	PVdF	97:1:2
実施例6	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	8	7		有り	PVdF	90:6:4
実施例7	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	10	10		有り	CMC, SBR	94:2:4
実施例8	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	5	12		無し	CMC, SBR	90:5:5
実施例9	二層同時	Nb_2TiO_7	二次粒子	5	12		無し	CMC, SBR	90:5:5
実施例10	二層同時	Nb_2TiO_7	二次粒子	10	10		有り	PVdF	95:3:2
実施例11	二層同時	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$	二次粒子	10	10		有り	PVdF	95:3:2
比較例1	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	10	10		有り	PVdF	95:3:2
比較例2	逐次塗工	Nb_2TiO_7	二次粒子	10	10		有り	PVdF	80:17:3

[0172]

[表2]

	第2スラリー					
	負極活物質 種類	負極活物質 粒子形態	負極活物質 平均粒子径 (μm)	Cコート 有無	バインダー 種類	重量比 活物質:導電剤:結着剤
実施例1	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例2	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例3	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例4	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例5	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例6	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例7	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	CMC, SBR	96:0:4
実施例8	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	CMC, SBR	96:0:4
実施例9	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	CMC, SBR	96:0:4
実施例10	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
実施例11	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_{5.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{14}$	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5
比較例1	-	-	-	-	-	-
比較例2	Nb_2TiO_7	一次粒子	0.9	無し	PVdF	95:0:5

[0173] <XPS及び比(C2/C1)の算出>

実施例1～11並びに比較例1及び2に係る二次電池が備える負極について、第1の実施形態で説明した方法に従ってX線光電子分光を実施して、炭素含有率C1及びC2を決定した。また、得られた炭素含有率C1及びC2

に基づいて比 (C_2 / C_1) を算出した。

[0174] <自己放電試験>

実施例 1 ～ 11 並びに比較例 1 及び 2 に係る二次電池について、以下の方法で自己放電試験を実施した。

[0175] まず、電池を SOC 100% まで充電し、25℃ 恒温槽内にて電池表面温度が 25℃ ± 3℃ となった後、1C 電流にて定電流放電を行って放電容量 C_0 を測定した。次に、電池を SOC 100% まで充電した後、60℃ の恒温槽内にて 4 週間に亘って貯蔵を行った。貯蔵後に残存容量 C_4 を測定した。残存容量 C_4 は、25℃ 恒温槽内にて電池表面温度が 25℃ ± 3℃ となった後、1C 電流にて定電流放電を行って測定した。このとき、放電終止条件は電池電圧が 1.8V に到達した時点とした。貯蔵試験後に測定した残存容量 C_4 を、貯蔵試験前に測定した放電容量 C_0 で除して 100 を掛けた百分率を残存容量維持率 (%) とする。

[0176] 以上の結果を表 3 にまとめる。表 3 には、負極活物質含有層の厚さ、負極集電体上に形成された第 1 領域の厚さ、及び、第 1 領域上に形成された第 2 領域の厚さも記載している。なお、表 3 中の「第 1 領域厚さ (μm)」及び「第 2 領域厚さ (μm)」の列には、それぞれの領域の厚さを示すとともに、負極活物質含有層の厚さに対する倍率を括弧内に示している。

[0177]

[表3]

	負極活物質 含有層厚さ (μm)	第1領域 厚さ (μm)	第2領域 厚さ (μm)	炭素含有率 C1(atm%)	炭素含有率 C2(atm%)	比 C2 / C1	残存容量 維持率 (%)
実施例1	34	32(0.94倍)	2(0.06倍)	1.5	31.5	21	89
実施例2	34	32(0.94倍)	2(0.06倍)	1.7	30.6	18	90
実施例3	35	33(0.94倍)	2(0.06倍)	2.2	28.8	13	90
実施例4	32	31(0.97倍)	1(0.03倍)	2.7	21.6	8	88
実施例5	33	31(0.94倍)	2(0.06倍)	2.6	8	3	83
実施例6	36	33(0.92倍)	3(0.08倍)	1.4	40.5	29	86
実施例7	34	32(0.94倍)	2(0.06倍)	1.7	34	20	89
実施例8	32	31(0.97倍)	1(0.03倍)	2.5	40	16	91
実施例9	32	30.5(0.95倍)	1.5(0.05倍)	2.3	34.5	15	90
実施例10	33	31.5(0.95倍)	1.5(0.05倍)	1.5	31.8	21	87
実施例11	33	31.5(0.95倍)	1.5(0.05倍)	1.6	33.6	21	87
比較例1	32	32	-	22.5	36	1.6	79
比較例2	38	36	2	1.5	49.5	33	80

[0178] 表1～表3から明らかなように、比 (C2 / C1) が $2 \leq C2 / C1 \leq 30$ を満たす実施例1～11は、残存容量維持率が優れていた。一方、比 (C2 / C1) が $2 \leq C2 / C1 \leq 30$ を満たさない比較例1及び2は、残存容

量維持率が実施例 1 ～ 11 と比較して劣っていた。

[0179] 実施例 1 ～ 11 の中でも、比 $(C2/C1)$ が 8 ～ 21 の範囲内にある実施例 1 ～ 4 及び 7 ～ 11 は、残存容量維持率が高く、自己放電を顕著に抑制できたことが分かる。比 $(C2/C1)$ が小さすぎると、例えば第 2 領域の電子導電性が高過ぎて、自己放電を十分に抑制できないと考えられる。比 $(C2/C1)$ が大きすぎると、炭素含有率 $C1$ が小さい第 2 領域を備えていても第 1 領域の電子導電性が高すぎるため、自己放電を十分に抑制できないと考えられる。

[0180] このことは、比較例 2 から読み取ることができる。比較例 2 は、実施例 1 ～ 6 及び実施例 10 と同一の第 2 領域を備えていたが、第 1 領域の炭素含有率 $C2$ が高かったために比 $(C2/C1)$ が 30 を超えており、結果として残存容量維持率が劣っていた。

[0181] 実施例 5 の第 1 領域に係る負極活物質粒子は炭素含有層を備えていたが、負極活物質含有層の重量に対して導電剤の重量が小さかったと考えられる。このため、第 1 領域における炭素含有率 $C2$ が比較的小さく、比 $(C2/C1)$ は 3 であった。

[0182] また、実施例 6 の第 1 領域に係る負極活物質粒子は炭素含有層を備えているに加えて、負極活物質含有層の重量に対する導電剤の重量も大きかったと考えられる。このため、第 1 領域における炭素含有率 $C2$ が比較的大きく、比 $(C2/C1)$ が 29 であった。

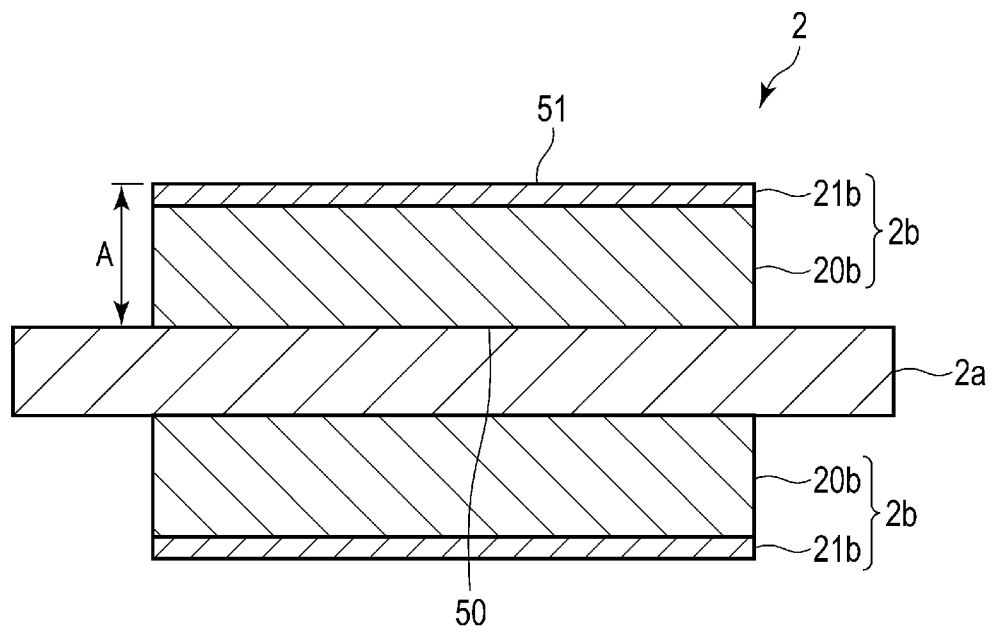
[0183] 以上に説明した少なくとも一つの実施形態及び実施例によると、電池が提供される。電池は、炭素材料を含む導電剤、及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備する。負極活物質含有層は、正極と対向した主面を含む。負極活物質含有層の厚さを A とした場合に、上記主面から $1\ \mu\text{m}$ の深さにおける炭素含有率 $C1$ に対する、上記主面から $0.5A$ の深さにおける炭素含有率 $C2$ の比 $(C2/C1)$ は、 $2 \leq C2/C1 \leq 30$ を満たす。このような電池によると、長期間の貯蔵においても自己放電を抑制することができる。

[0184] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

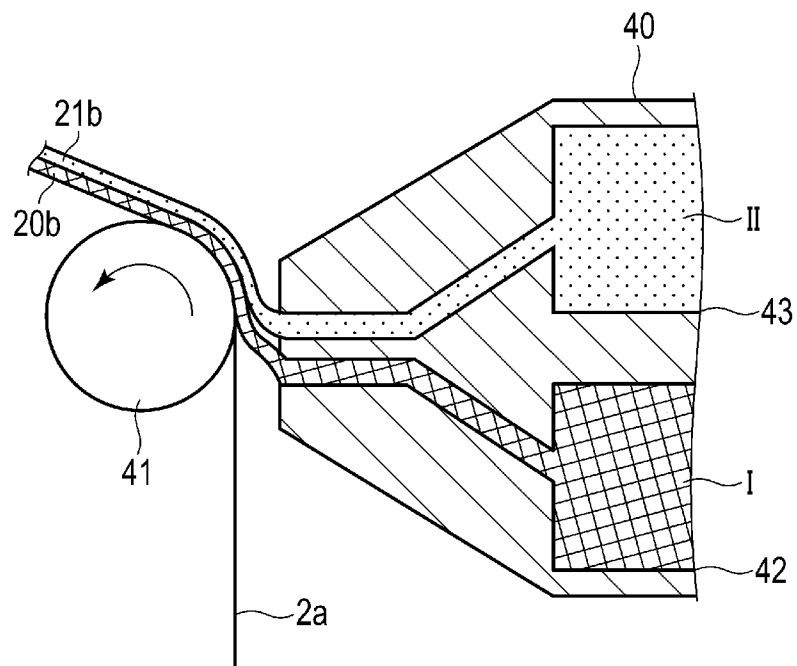
請求の範囲

- [請求項1] 炭素材料を含む導電剤、及び、ニオブチタン複合酸化物を含む負極活物質含有層を具備した負極と、正極とを具備し、
前記負極活物質含有層は、前記正極と対向した主面を含み、
前記負極活物質含有層の厚さをAとした場合に、前記主面から $1\ \mu\text{m}$ の深さにおける炭素含有率 C_1 に対する、前記主面から $0.5A$ の深さにおける炭素含有率 C_2 の比(C_2/C_1)は、 $2 \leq C_2/C_1 \leq 30$ を満たす電池。
- [請求項2] 前記比(C_2/C_1)は、 $8 \leq C_2/C_1 \leq 21$ を満たす請求項1に記載の電池。
- [請求項3] 前記負極は負極集電体を更に含み、
前記負極活物質含有層は、前記負極集電体上に積層され、且つ前記主面から $0.5A$ の深さ部分を含む第1領域を含み、
前記第1領域が含む前記ニオブチタン複合酸化物は粒子であり、前記粒子は炭素含有層により被覆されている請求項1又は2に記載の電池。
- [請求項4] 前記負極活物質含有層は、前記主面から $1\ \mu\text{m}$ の深さ部分を含む第2領域を更に含み、前記第2領域の前記主面からの厚さは $3\ \mu\text{m}$ 以下である請求項3に記載の電池。
- [請求項5] 前記第2領域は、前記ニオブチタン複合酸化物及びバインダからなる請求項4に記載の電池。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか1項に記載の電池を備えた電池パック。

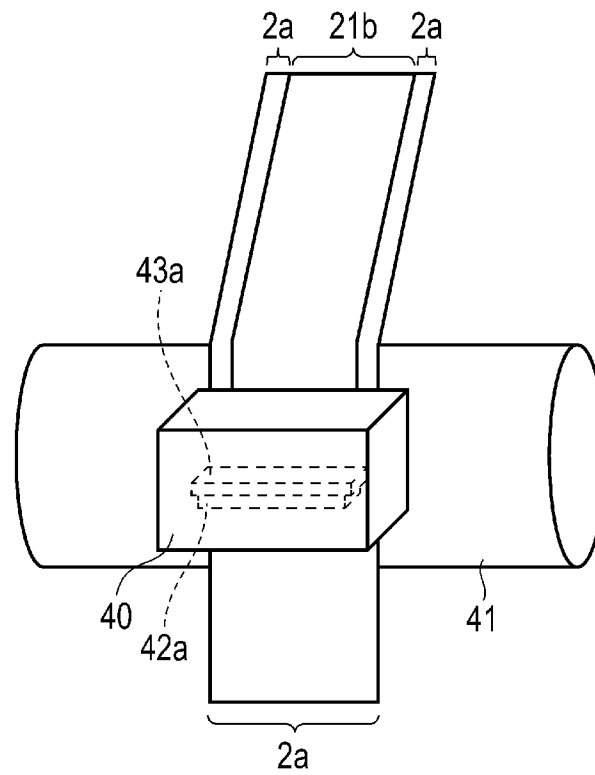
[図1]



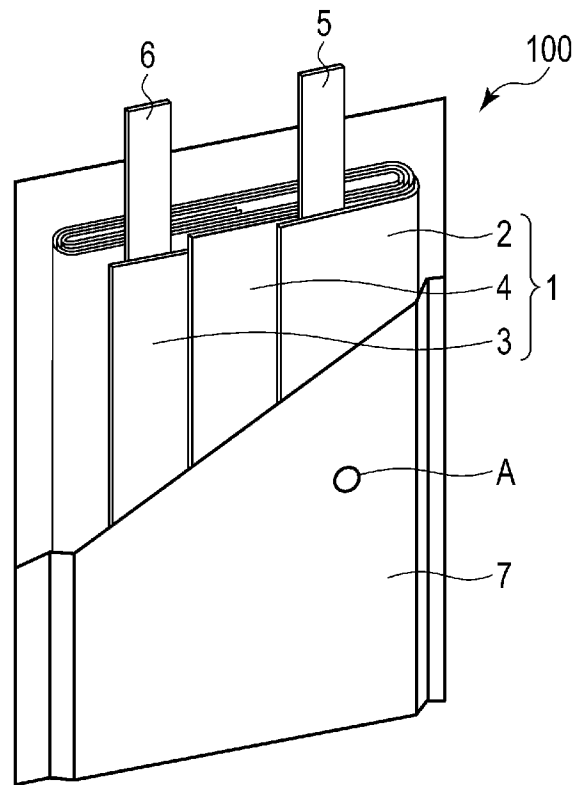
[図2]



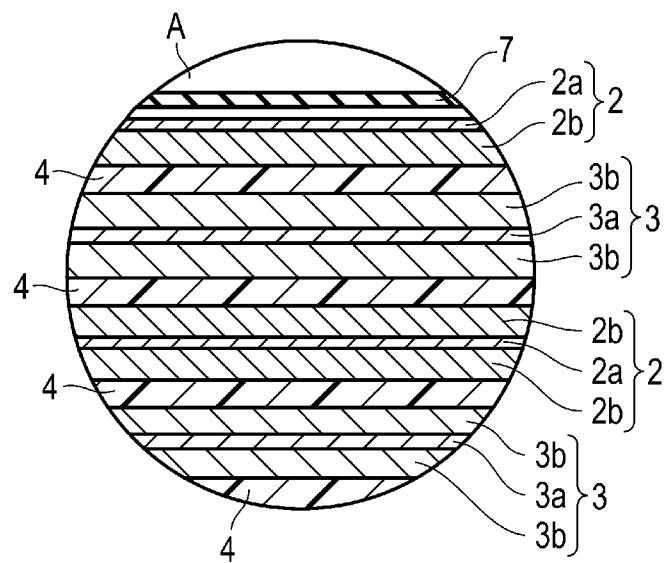
[図3]



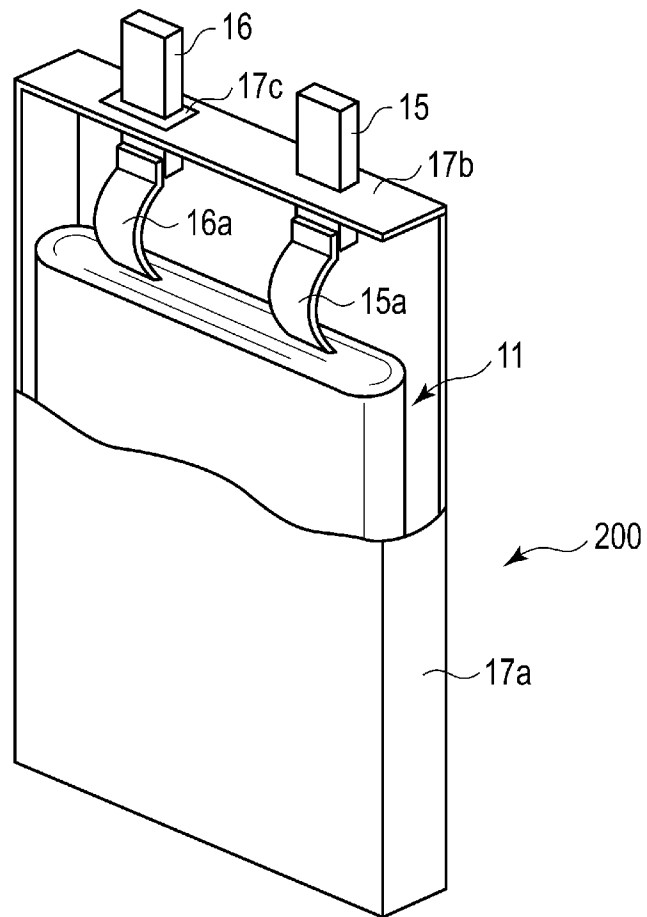
[図4]



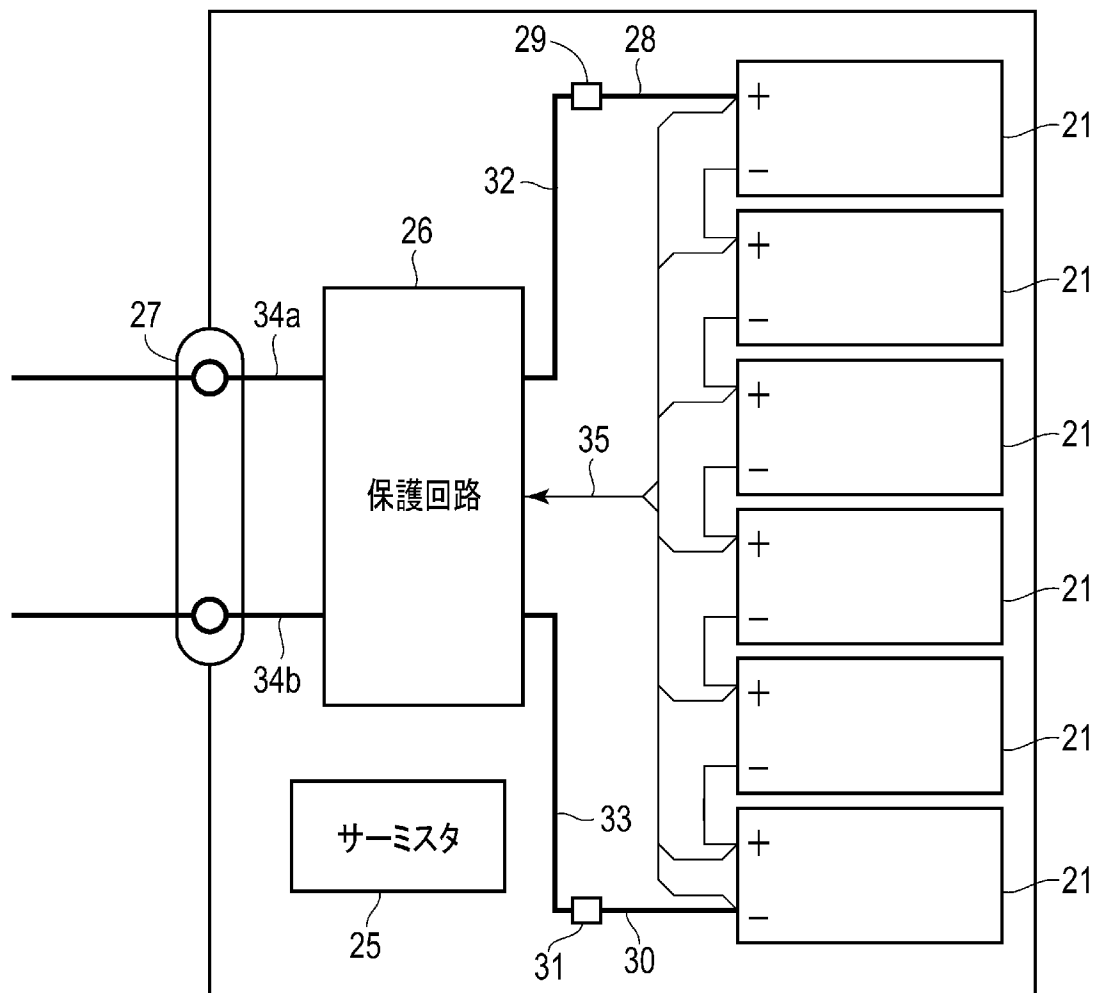
[図5]



[図6]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/485 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/114641 A1 (PANASONIC CORP.) 22 September 2011 & US 2012/0009475 A1 & CN 102362375 A	1-6
A	JP 2013-161732 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 August 2013 (Family: none)	1-6
A	JP 2010-97720 A (TOSHIBA CORP.) 30 April 2010 & US 2010/0092846 A1	1-6
A	JP 9-265976 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 07 October 1997 (Family: none)	1-6
A	JP 9-129217 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 16 May 1997 (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19.06.2018

Date of mailing of the international search report
03.07.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013919

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-535787 A (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 12 September 2013 & WO 2012/016185 A2 & US 2012/0052401 A1 & CN 103081187 A & CA 2810191 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/114641 A1（パナソニック株式会社）2011.09.22, & US 2012/0009475 A1 & CN 102362375 A	1-6
A	JP 2013-161732 A（トヨタ自動車株式会社）2013.08.19, （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2010-97720 A（株式会社東芝）2010.04.30, & US 2010/0092846 A1	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.06.2018

国際調査報告の発送日

03.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菊地 リチャード平八郎

4 X

6 2 1 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-265976 A (新神戸電機株式会社) 1997. 10. 07, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-129217 A (富士写真フイルム株式会社) 1997. 05. 16, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-535787 A (ボード・オブ・リージェンツ, ザ・ユニバーシ テイ・オブ・テキサス・システム) 2013. 09. 12, & WO 2012/016185 A2 & US 2012/0052401 A1 & CN 103081187 A & CA 2810191 A1	1-6