

(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2020-119909

(P2020-119909A)

(43) 公開日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5 H O 4 O
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H O 5 O
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2020-83810 (P2020-83810)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	令和2年5月12日 (2020.5.12)		株式会社東芝
(62) 分割の表示	特願2017-58102 (P2017-58102) の分割		東京都港区芝浦一丁目1番1号
原出願日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(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	100179062 弁理士 井上 正
		(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	100162570 弁理士 金子 早苗
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電極、二次電池、電池パック及び車両

(57) 【要約】

【課題】優れたレート特性を実現可能な電極、二次電池と、この二次電池を備えた電池パック及び車両とを提供する。

【解決手段】実施形態によると、金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する電極が提供される。活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた、導電剤に帰属される抵抗値1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下である。真円度の加重平均値は、粒子の面積により重み付けられている。

【選択図】 図10

図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する電極であって、前記導電剤は、フェニル基、アミノアルキル基、及びアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含み、

前記活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた前記導電剤に帰属される抵抗値 $1\text{ M}\Omega$ 以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、 0.05 以上 0.4 以下であり、前記真円度の加重平均値は、前記粒子の面積により重み付けられている電極。

【請求項 2】

前記金属酸化物は、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物及びリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記電極は正極であり、前記正極に含まれる前記導電剤の量は、 100 質量部の前記活物質粒子に対して、 0.1 質量部以上 5 質量部以下である請求項 1 又は 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記導電剤は、カーボンナノチューブを含む請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の電極。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの官能基を含む前記導電剤において、構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度は、 4 原子数%以上 6.5 原子数%以下の範囲内にある請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

正極と、
負極と、
電解質と

を具備する二次電池であって、

前記正極は、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の電極である二次電池。

【請求項 7】

前記負極は、酸化チタン、スピネル構造を有するリチウムチタン酸化物、ニオブチタン複合酸化物、及び斜方晶型ナトリウム含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む請求項 6 に記載の二次電池。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の二次電池を含む電池パック。

【請求項 9】

通電用の外部端子と、
保護回路と

を更に具備する請求項 8 に記載の電池パック。

【請求項 10】

複数の前記二次電池を具備し、

前記二次電池が、直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 8 又は 9 に記載の電池パック。

【請求項 11】

請求項 8 乃至 10 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 12】

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 11 に記載の車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電極、二次電池、電池パック及び車両に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度電池として、リチウムイオン二次電池のような二次電池が開発されている。二次電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車といった車両用電源、又は定置用電源としての使用が期待されている。

【0003】

このような二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えている。正極及び負極は、それぞれ、正極及び負極集電体と、正極及び負極集電体上に設けられた正極及び負極活物質含有層とを備えている。正極及び負極活物質含有層は、それぞれ、リチウムイオン及び電子を吸蔵放出可能な正極及び負極活物質を含んでいる。

10

【0004】

このような二次電池の充放電は、正極及び負極の間を、リチウムイオン及び電子が、それぞれ、電解質及び外部回路を介して移動することにより可能となる。このような電池においては、リチウムイオンの拡散性及び電子伝導性を高めることにより、電極の内部抵抗の増加を抑制し、レート特性を高めることが可能である。

【0005】

電子伝導性を高めるために、正極及び負極活物質含有層にカーボンブラックなどの炭素材料からなる導電剤を加えることが検討されている。導電剤は、電極の細孔内において、互いに網の目状に結びつき、導電剤のネットワーク、すなわち、導電パスを形成する。この導電パスの形成により、導電剤は、活物質同士の間、又は、活物質と集電体との間の電子伝導性を高めるとともに、リチウムイオンの拡散性を高め、正極の内部抵抗を低減することができる。

20

【0006】

また、リチウムイオンの拡散性を高めるために、電極の気孔率を十分に高めて、電解質の浸透を高めることが検討されている。しかしながら、電極の気孔率は、電極の密度とトレードオフの関係にある。すなわち、電極の気孔率を高めると、電極密度が低下して、十分なエネルギー密度を実現できないという課題があった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-15904号公報

【特許文献2】特開2014-63753号公報

【特許文献3】特開2014-96308号公報

【特許文献4】特開2014-203665号公報

【特許文献5】特開2015-143162号公報

【特許文献6】特表2016-500895号公報

【特許文献7】特表2017-500702号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、優れたレート特性を実現可能な電極、二次電池と、この二次電池を備えた電池パック及び車両と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】

【0009】

実施形態によると、金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する電極が提供される。導電剤は、フェニル基、アミノアルキル基、及びアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を含む。活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた、導電剤に帰属される抵抗値

50

1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下である。真円度の加重平均値は、粒子の面積により重み付けられている。

【0010】

他の実施形態によると、正極と、負極と、電解質とを備えた二次電池が提供される。正極は、一実施形態に係る電極である。

【0011】

他の実施形態によると、一実施形態に係る二次電池を含む電池パックが提供される。

【0012】

他の実施形態によると、一実施形態に係る電池パックを搭載した車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】第1の実施形態に係る二次電池の一例を概略的に示す断面図。

【図2】図1に示す二次電池のA部を拡大した断面図。

【図3】第1の実施形態に係る二次電池の他の例を模式的に示す部分切欠斜視図。

【図4】図3に示す二次電池のB部を拡大した断面図。

【図5】第2の実施形態に係る組電池の一例を概略的に示す斜視図。

【図6】第3の実施形態に係る電池パックの一例を概略的に示す分解斜視図。

【図7】図6に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図。

【図8】第4の実施形態に係る車両の一例を概略的に示す断面図。

【図9】第4の実施形態に係る車両の他の例を概略的に示した図。

【図10】実施例1に係る正極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像の二値化解析後の画像。

【図11】比較例1に係る正極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像の二値化解析後の画像。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

〔第1の実施形態〕

第1の実施形態に係る電極は、金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する。活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた、導電剤に帰属される抵抗値1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下である。真円度の加重平均値は、粒子の面積により重み付けられている。

【0015】

第1の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備えている。この正極は、金属酸化物を含む活物質粒子と、導電剤とを含む正極活物質含有層を有する。そして、正極活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた面積で重み付けされた真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下である。この面積及び真円度は、上記画像について二値化解析を行うことにより得られた、導電剤に帰属される抵抗値1 MΩ以下の領域に含まれる粒子のものである。

【0016】

このような電池は、高い電極密度と優れたレート特性とを実現することができる。この理由について、以下に説明する。

【0017】

まず、正極活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた抵抗値が1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の真円度Rは、下記式(1)で表されるように、粒子の面積Sと、粒子の周囲長Lとから求めることができる。

【0018】

$$R = 4 \pi \times S / L^2 \quad (1)$$

10

20

30

40

50

この真円度 R は、正極に含まれる導電剤粒子の断面形状の円形度を表す指標として用いることができる。この真円度 R が 1 に近いと、正極に含まれる導電剤粒子の断面形状が真円に近い形状であることを意味している。また、この真円度 R が 0 に近いと、正極に含まれる導電剤粒子の断面形状が、真円から遠い、すなわち、アスペクト比が高い形状であることを意味している。ここで、アスペクト比とは、長辺 L O と短辺 S H との比率 L O / S H を意味している。

【0019】

次に、このようにして算出された、各導電剤粒子の面積 S 及び真円度 R から、下記式 (2) に示すように、面積 S で重み付けられた粒子の真円度の加重平均値 I A を算出する。

【0020】

$$I A = \Sigma (S \times R) / \Sigma S \quad (2)$$

この真円度の加重平均値 I A は、すべての導電剤粒子のうち、面積 S が大きく、かつ、真円度 R が高い断面形状を有する導電剤粒子が占める割合が高いと、大きい傾向にある。そして、この加重平均値 I A が 0.4 よりも大きい正極は、電極密度が低く、正極内部における導電剤のネットワークの均一性が不十分な状態にある。

【0021】

また、この真円度の加重平均値 I A は、すべての導電剤粒子のうち、面積 S が小さいか、又は、真円度 R が小さい断面形状を有する導電剤粒子が占める割合が高いと、小さい傾向にある。そして、この加重平均値 I A が 0.05 よりも小さい正極は、導電剤の含有量が少なすぎるために、導電剤のネットワークの形成が不十分であることを意味している。

【0022】

第 1 の実施形態に係る電池において、この真円度の加重平均値 I A は、0.05 以上 0.4 以下の範囲内にある。真円度の加重平均値 I A がこの範囲内にある正極は、導電剤が活物質粒子の表面を比較的均一に被覆した状態にある。このような正極は、高い電極密度と、十分な気孔率とを達成可能である。それゆえ、この正極を備えた第 1 の実施形態に係る電池は、高いエネルギー密度と、優れたレート特性とを実現することができる。

【0023】

この真円度の加重平均値 I A は、0.1 以上 0.4 以下の範囲内にあることが好ましく、0.2 以上 0.4 以下の範囲内にあることがより好ましく、0.25 以上 0.4 以下の範囲内にあることが更に好ましい。

【0024】

次に、この加重平均値 I A の測定方法について説明する。

まず、完全な放電状態とする。ここで、完全な放電状態とは、0.1 C の放電レートで、電池電圧が 1.5 V に達するまで電池を放電した状態を意味している。次いで、この電池から、正極を取り出す。次いで、この正極を非水溶媒を用いて十分に洗浄して、正極から電解質（例えば非水電解質）を除去する。なお、非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネートを用いる。

【0025】

次に、正極活物質含有層の一部を、例えば、イオンミリング法により除去して、正極活物質含有層の面内方向に水平面を露出させる。この面は、正極活物質含有層の面内方向の中央部と交わる面である。この面における長辺方向の中央部と短辺方向の中央部とが交差する点を、測定点とする。

【0026】

次に、この正極活物質含有層の測定点について、走査型広がり抵抗顕微鏡 (SSMR) を用いて、例えば、5000 倍の倍率で観察する。次いで、この SEM 像においてある領域を抽出し、この領域の抵抗値を測定する。この測定により、正極活物質含有層の抵抗分布画像を得る。走査型広がり抵抗顕微鏡としては、例えば、エスアイアイナノテクノロジー社製 E-sweep を用いることができる。抵抗値測定用の探針としては、例えば、曲率半径が 100 nm である導電性ダイヤモンドコーティング単結晶シリコンを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0027】

次に、この画像について、二値化解析を行う。この二値化解析は、抵抗値が1 MΩ以下の領域と、抵抗値が1 MΩより大きい領域とで異なる色となるように行う。例えば、色相が20以下の領域、すなわち、抵抗値が1 MΩ以下の領域を黒色とし、色相が20より大きい領域、すなわち、抵抗値が1 MΩより大きい領域を白色となるように閾値を設定して、二値化解析を行う。ここで、抵抗値が1 MΩ以下の領域とは、正極において導電剤に帰属される領域である。また、抵抗値が1 MΩより大きい領域とは、正極において導電剤以外の成分に帰属される領域、例えば、正極活物質粒子及び結着剤に帰属される領域である。

【0028】

次に、二値化解析を行った画像における抵抗値が1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の各々について、面積S及び真円度Rを算出する。抵抗値が1 MΩ以下の領域に含まれる粒子の数は、100以上10000以下とする。この抵抗値が1 MΩ以下の領域に含まれる粒子とは、導電剤の粒子を意味している。なお、この面積S及び真円度Rの算出には、二値化解析後の画像について、画像処理ソフトウェアの粒子解析機能を用いる。

【0029】

このようにして算出した面積S及び真円度Rから、加重平均値IAを算出する。この加重平均値IAにより、正極における導電剤の分散性を把握することができる。この理由について以下に説明する。

【0030】

先ず、正極活物質含有層において正極活物質粒子同士の間には、複数の隙間が設けられている。この隙間、すなわち、正極において正極活物質粒子を除く領域の断面形状は、比較的アスペクト比の低い形状にあると考えられる。したがって、この正極における全ての正極活物質粒子を除く領域の断面形状を、面積で重み付けして平均値化した場合、その断面形状は、円形に近づくと考えられる。なお、正極活物質粒子の種類や、正極活物質粒子の平均粒径などが異なっている場合、この傾向は見られると考えられる。

【0031】

実際の正極活物質含有層では、正極活物質粒子の表面の少なくとも一部は、導電剤で被覆されている。したがって、正極活物質含有層における正極活物質粒子を除く領域に、導電剤が存在している。また、正極活物質含有層が結着剤を含んでいる場合、この正極活物質粒子を除く領域には、結着剤も存在している。

【0032】

ここで、結着剤は、典型的には、正極活物質粒子を均一に被覆している。したがって、結着剤を含む正極活物質含有層における正極活物質粒子及び結着剤を除く領域の断面形状は、結着剤を含まない正極活物質含有層における正極活物質粒子を除く領域の断面形状と同じく、比較的アスペクト比が低いと考えられる。それゆえ、結着剤を含む正極活物質含有層における全ての正極活物質粒子及び結着剤を除く領域の断面形状を、面積で重み付けして平均値化した場合、その断面形状は、円形に近づくと考えられる。また、その円形度は、結着剤を含まない正極活物質含有層において正極活物質粒子を除く領域の円形度と同じ程度であると考えられる。

【0033】

ここで、導電剤は、比表面積が大きな微粒子の形態にある。それゆえ、導電剤は、正極活物質粒子及び結着剤を除く領域において、凝集しやすい傾向にある。そして、導電剤の凝集体により、正極活物質粒子及び結着剤を除く領域が充填されると、この領域における導電剤の断面形状は、この領域の断面形状に近づくと考えられる。そして、上述したように、正極活物質粒子及び結着剤を除く領域の断面形状は、円形に近いと考えられる。したがって、正極におけるすべての正極活物質粒子及び結着剤を除く領域のうち、導電剤の凝集体により充填された領域の割合が高い場合、導電剤の断面形状について、面積で重み付けして平均値化すると、その断面形状は、円形に近づくと考えられる。

【0034】

一方、正極活物質含有層内において導電剤が均一に分散し、正極活物質粒子の表面を比較的均一に被覆している場合、正極における導電剤の断面形状は、比較的アスペクト比が高いと考えられる。なお、この傾向は、導電剤として、グラフェンやカーボンナノチューブ（CNT）などを用いた場合に特にみられる。そして、導電剤が正極活物質粒子の表面を比較的均一に被覆している正極活物質含有層では、すべての正極活物質粒子及び結着剤を除く領域のうち、導電剤の凝集体により充填された領域の割合は、比較的低い傾向にある。したがって、正極活物質含有層において比較的均一に分散した導電剤の断面形状について、面積で重み付けして平均値化した場合、その断面形状は、比較的アスペクト比が高いと考えられる。

【0035】

10

以上のことから、正極活物質含有層における導電剤の断面形状について得られた、面積 S で重み付けられた真円度 R の加重平均値 IA と、正極におけるすべての細孔のうち、導電剤の凝集体により充填された細孔の割合とは、正の相関関係にあるといえることができる。したがって、この加重平均値 IA が大きいということは、正極活物質含有層におけるすべての細孔のうち、導電剤の凝集体により充填された細孔が占める割合が高いといえることができる。また、この加重平均値 IA が小さいということは、正極活物質含有層におけるすべての細孔のうち、導電剤の凝集体により充填された細孔が占める割合が低いといえることができる。したがって、正極活物質含有層について上述した加重平均値 IA を求めることにより、正極における導電剤の分散性を把握することができる。

【0036】

20

次に、第1の実施形態に係る二次電池として、例えば非水電解質電池の詳細を説明する。

この非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とを含んでいる。第1の実施形態に係る非水電解質電池は、正極と負極との間に配されたセパレータを更に具備することもできる。正極、負極及びセパレータは、電極群を構成することができる。非水電解質は、電極群に保持され得る。

【0037】

また、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、電極群及び非水電解質を収容する外装部材を更に具備することができる。

【0038】

30

更に、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、正極に電氣的に接続された正極端子及び負極に電氣的に接続された負極端子を更に具備することができる。

【0039】

以下、正極、負極、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。

【0040】

1) 正極

正極は、正極集電体と、正極活物質含有層とを含むことができる。正極活物質含有層は、正極集電体の片面又は両面に形成され得る。正極活物質含有層は、金属酸化物からなる正極活物質粒子と、導電剤とを含んでいる。

40

【0041】

正極活物質含有層の電極密度は、 3.0 g/cc 以上であることが好ましく、 3.4 g/cc 以上であることがより好ましい。電極密度が高い正極を備えた電池は、エネルギー密度が高い傾向にある。

【0042】

この正極活物質含有層の電極密度は、例えば、以下の方法により求めることができる。

まず、加重平均値 IA の測定方法において説明したのと同様の方法で、完全な放電状態の電池から正極を取り出す。次いで、この正極を非水溶媒を用いて十分に洗浄して、正極から非水電解質を除去する。なお、非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネートを

50

用いる。次いで、洗浄後の正極の一部を、一辺が5cmの正方形の形状に打ち抜いて、試料を得る。次いで、この試料の中央部及び端部の計5点の厚さを測定して、平均厚さLを得る。次いで、この平均厚さLから、正極集電体の厚さMを除き、正極活物質含有層の厚さL-Mを求める。次いで、この試料の質量Oを計測する。次いで、この試料の質量Oから、正極集電体の質量Pを除き、正極活物質含有層の質量O-Pを得る。この質量O-Pから、単位面積あたりの正極活物質含有層の質量Wを算出する。次いで、この単位面積あたりの正極活物質含有層の質量Wについて正極活物質含有層の厚さL-Mで除することにより、正極活物質含有層の電極密度を求めることができる。

【0043】

正極活物質含有層の気孔率は、20%以上35%以下の範囲内にあることが好ましく、22%以上30%以下の範囲内にあることが好ましい。

10

【0044】

この気孔率は、例えば、水銀圧入法により得ることができる。具体的には、先ず、加重平均値IAの測定方法において説明したのと同様の方法で、完全な放電状態の電池から正極を取り出す。次いで、この正極を非水溶媒を用いて十分に洗浄して、正極から非水電解質を除去する。なお、非水溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネートを用いる。次いで、この正極をおよそ1.25cm×2.5cmの大きさとなるように切断して、試料を得る。次いで、このようにして得た16枚の試料を5cc大片用標準セルにセットする。なお、セルのステム容積は0.4ccとする。次いで、試料に圧力を加えることにより、気孔率を測定する。なお、初期圧力はおよそ5kPaとする。この初期圧力は、およそ0.7psiaに相当し、また、250μmの細孔直径に相当する。この装置としては、例えば、島津オートポア9520 (Autopore 9520 model manufactured by Shimadzu Corporation) を用いることができる。

20

【0045】

正極活物質含有層は、1種類の正極活物質を含んでいてもよく、或いは2種類以上の正極活物質を含んでいてもよい。

【0046】

金属酸化物を含む正極活物質粒子としては、例えば、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2 ; $0 < x \leq 1$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2 ; $0 < x \leq 1$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2 ; $0 < x \leq 1$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 2$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (例えば Li_xFePO_4 ; $0 < x \leq 1$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 Li_xCoPO_4 ; $0 < x \leq 1$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$) が含まれる。活物質として、これらの化合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。

30

40

【0047】

より好ましい正極活物質の例には、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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; $0 < x \leq 1$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2 ; $0 < x \leq 1$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2 ; $0 < x \leq 1$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$)、リチウムリン酸鉄 (例えば Li_xFePO_4 ; $0 < x \leq 1$)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$) が含まれる。これら

50

の正極活物質を用いると、正極電圧を高めることができる。

【0048】

更に好ましい正極活物質の例には、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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2 ； $0 < x \leq 1$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ； $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ ）、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ； $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 2$ ）、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（例えば Li_xFePO_4 ； $0 < x \leq 1$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ； $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 Li_xCoPO_4 ； $0 < x \leq 1$ 、 $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{A}_y\text{PO}_4$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zn}$ 、及び Zr からなる群より選択される少なくとも一つの元素））及びリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ； $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ； $0.3 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、 $x + y < 1$ ）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を挙げることができる。

10

【0049】

正極活物質としては、 Li 又は Li イオンを吸蔵及び放出することができる硫化物を用いてもよい。このような硫化物としては、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）を挙げることができる。

【0050】

電池の非水電解質として常温溶融塩を用いる場合、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、リチウムマンガン複合酸化物、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、又はこれらの混合物を含む正極活物質を用いることが好ましい。これらの化合物は常温溶融塩との反応性が低いため、サイクル寿命を向上させることができる。常温溶融塩の詳細については、後述する。

20

【0051】

正極活物質の一次粒径は、 100nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一次粒径が 100nm 以上の正極活物質は、工業生産上の取り扱いが容易である。一次粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の正極活物質は、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることが可能である。

【0052】

正極活物質の比表面積は、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する正極活物質は、 Li イオンの吸蔵・放出サイトを十分に確保できる。 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有する正極活物質は、工業生産の上で取り扱い易く、かつ良好な充放電サイクル性能を確保できる。

30

【0053】

正極活物質のタップ密度は、 2.5g/cc 以上であることが好ましい。正極活物質のタップ密度に上限値は特にないが、一例によると、 3.2g/cc である。正極活物質のタップ密度が高いと、正極の電極密度が高い傾向にある。

【0054】

導電剤は、集電性能を高め、且つ、負極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。導電剤の例には、アセチレンブラック、黒鉛、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ及び気相成長カーボン繊維（Vapor Grown Carbon Fiber；V G C F）のような炭素材料が含まれる。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。

40

【0055】

導電剤としては、アスペクト比が高い炭素材料を用いることが好ましい。アスペクト比が高い炭素材料は、正極活物質を均一に被覆しやすい傾向にある。上記アスペクト比を有するグラフェン、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブなどを導電剤として用いると、正極活物質含有層の電極密度及び気孔率を高めることができる。

【0056】

50

導電剤のタップ密度は、正極活物質のタップ密度よりも小さいことが好ましい。

【0057】

また、導電剤としては、分散性が高められたものを用いることが好ましい。導電剤の分散性を高める技術としては、炭素材料の表面に官能基を導入すること、及び炭素材料の表面に分散剤を吸着させることを挙げることができる。このように分散性が高められた導電剤を用いると、正極内での導電剤の凝集が抑制され、正極活物質を比較的均一に被覆することができる。

【0058】

炭素材料の表面に導入される官能基の例としては、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニル基、アルキル基、及びアミノプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つを挙げることができる。炭素材料の表面に導入される官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニル基、及びアミノプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0059】

ここで、正極活物質含有層は、正極活物質と導電剤とその他の任意成分と溶媒とを含むスラリーを、正極集電体上に塗布することにより形成される。そして、この溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）などの有機溶媒が用いられている。したがって、導電剤と、この溶媒との親和性を高めることにより、正極における導電剤の分散性を高めることができる。NMPとの親和性を高めるという観点からは、炭素材料の表面に、疎水性の官能基及び親水性の官能基の少なくとも一方を導入することが好ましい。疎水性の官能基としては、フェニル基、アミノアルキル基、及びアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1つを導入することが好ましい。親水性の官能基としては、ヒドロキシル基を導入することが好ましい。

【0060】

これらの官能基は、例えば、種々の化学反応、電気化学反応、熱処理又はこれらを組み合わせることにより、炭素材料の表面に導入することができる。複数の官能基を導入するという点では、化学反応法により、炭素材料の表面に官能基を導入することが好ましい。以下に、各官能基の導入方法の一例について説明する。

【0061】

カルボキシル基及びヒドロキシル基は、例えば、以下の方法により炭素材料に導入することができる。まず、硝酸、硫酸、塩酸、及び過酸化水素水などを含む酸性水溶液と、炭素材料とを混合し、この混合液を攪拌する。次いで、この混合液から溶媒を蒸発させて、粉末を得る。この粉末を乾燥させることにより、カルボキシル基及びヒドロキシル基の少なくとも一方が導入された導電剤を得ることができる。

【0062】

ニトロ基は、例えば、以下の方法により炭素材料に導入することができる。まず、炭素材料に、ハロゲンガスを噴射して、ハロゲン化された炭素材料を得る。なお、ハロゲンガスとしては、例えば、フッ素ガスを用いることができる。次いで、このハロゲン化された炭素材料と発煙硝酸とを混合し、この混合液を還流して、ラジカル反応を生じさせる。次いで、この混合液から溶媒を蒸発させて、粉末を得る。この粉末を乾燥させることにより、ニトロ基が導入された導電剤を得ることができる。なお、炭素材料をハロゲン化する処理は、省略してもよい。

【0063】

アミノ基は、例えば、以下の方法により炭素材料に導入することができる。まず、上述した方法により得られた、ニトロ基が導入された導電剤を準備する。次いで、このニトロ基が導入された導電剤と、還元剤とを反応させて、ニトロ基をアミノ基で置換する。還元剤としては、例えば、ハイドロサルファイドナトリウム又は水素を挙げることができる。このようにして、アミノ基が導入された導電剤を得ることができる。

【0064】

アルキル基又はフェニル基は、例えば、以下の方法により炭素材料に導入することがで

きる。まず、上述した方法により得られたハロゲン化された炭素材料を準備する。次いで、このハロゲン化された炭素材料とグリニャール試薬とを、エーテル溶媒中で攪拌することにより反応させる。グリニャール試薬としては、例えば、臭化フェニルマグネシウム及び臭化アルキルマグネシウムなどを挙げることができる。次いで、この分散液から炭素材料をろ別し、乾燥させることにより、アルキル基又はフェニル基が導入された導電剤を得ることができる。

【0065】

アミノアルキル基は、例えば、以下の方法により炭素材料に導入することができる。まず、炭素材料と、ニトリル化合物溶液とを、アルゴン雰囲気下で混合して、混合液を得る。ニトリル化合物溶液としては、例えば、プロパンニトリルを用いることができる。次いで、この混合液に紫外線を照射して、ニトリル化合物溶液を蒸発させる。紫外線照射装置としては、例えば、キセノンランプを用いることができる。このようにして、アミノアルキル基が導入された導電剤を得ることができる。

【0066】

炭素材料の表面に導入された官能基の量又は構造は、例えば、X線光電子分光分析（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により確認することができる。

【0067】

このような官能基が導入された導電剤において、構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度は、4原子数%以上6.5原子数%以下の範囲内にあることが好ましい。導電剤の構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度が、この範囲内にある導電剤は、正極において十分な分散性を有している。したがって、このような導電剤を用いると、正極の正極密度及び気孔率を高めることができる。

【0068】

官能基が導入された導電剤において、構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度は、4.3原子数%以上6.2原子数%以下の範囲内にあることがより好ましく、4.3原子数%以上5原子数%以下の範囲内にあることが更に好ましい。

【0069】

この導電剤の構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度は、XPS表面分析により算出することができる。

具体的には、まず、インジウムなどの金属に導電剤を押し込み、測定用サンプルを作成する。次いで、この測定用サンプルについて、XPS分析を行い、XPSスペクトルを得る。次いで、このXPSスペクトルを解析して、導電剤の構成元素に占める炭素以外の元素の原子濃度（原子%）を得る。XPS装置としては、例えば、PHI社製；ESCA-5800を用いることができる。この分析に際しては、X線をAlK α とし、測定エリアの径を800 μ mとする。

【0070】

正極活物質含有層における導電剤の量は、エネルギー密度及び正極の気孔率を高めるという観点からは、100質量部の正極活物質粒子に対して、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることが更に好ましい。正極活物質含有層における導電剤の量が少ないと、正極の電極密度と、単位質量当りの正極活物質の量と、正極の気孔率とを高めることができる。

【0071】

正極活物質含有層における導電剤の量は、正極の内部抵抗を低減するという観点からは、100質量部の正極活物質粒子に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが更に好ましい。正極活物質含有層における導電剤の量が多いと、正極内に良好な導電剤のネットワークを形成することができる。

【0072】

正極活物質含有層における導電剤の含有量は、正極を分析することにより算出することができる。この方法としては、例えば、熱重量－示差熱同時分析計（TG-DTA：Ther

10

20

30

40

50

mogravimetry-Differential Thermal Analysis) と自動炭素分析装置とを併用する方法を挙げることができる。

【0073】

具体的には、先ず、電池を完全な放電状態にする。ここで、完全な放電状態とは、0.1 C のレートで、電池電圧が 1.5 V に達するまで電池を放電した状態を意味している。次いで、この電池から、正極を取り出して、正極活物質含有層の一部を削り取る。次いで、この削り取った試料を、100℃乃至130℃の範囲内の温度で乾燥させて、粉末試料を調製する。次いで、粉末試料を、TG-DTA にセットし、例えば、常温から300℃の温度に達するまで粉末試料を加熱して、加熱後の試料の質量を測定する。なお、空気流入量は、例えば、100 ml / 分とし、昇温速度は、例えば、10℃/分とする。次いで、加熱前の粉末試料の質量から、加熱後の粉末試料の質量を減じて、質量減少量 A を算出する。

10

【0074】

ここで、この温度範囲内における質量減少量 A は、正極活物質に含まれる結着剤に由来のものであるということが出来る。すなわち、結着剤の熱分解温度は、典型的には、300℃以下である。これに対して、正極活物質及び導電剤の熱分解温度は、典型的には、300℃より高い。そして、正極活物質含有層は、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とからなる。したがって、TG-DTA 分析により得られた質量減少量 A とは、正極活物質含有層に含まれる結着剤の質量 A' ということができる。

20

【0075】

次に、上述した方法で用いた粉末試料と同量の粉末試料を、自動炭素分析装置にセットして、粉末試料に含まれる炭素の質量を算出する。ここで、正極活物質の構成成分には、典型的には、炭素元素は含まれない。したがって、自動炭素分析装置により算出された粉末試料に含まれる炭素の質量とは、導電剤に含まれる炭素の質量 B と、結着剤に含まれる炭素の質量 C との合計量 (B + C) であるといえる。

【0076】

ここで、結着剤は、典型的には、炭素骨格を含んでいる。したがって、TG-DTA 分析により得られた結着剤の質量 A' と、結着剤に含まれる炭素の質量 C とは、ほぼ同じ値を示すと考えられる。そして、上述したように、導電剤は、炭素材料からなる。したがって、導電剤に含まれる炭素の質量 B とは、導電剤の質量 B' を意味するということができる。

30

【0077】

以上のことから、自動炭素分析装置により算出された粉末試料に含まれる炭素の質量 (B + C) から、TG-DTA による分析により得られた粉末試料の質量減少量 A を減じることにより、粉末試料中の導電剤の質量 B' を算出することができる。そして、この導電剤の質量 B' から、正極活物質含有層における導電剤の質量の割合を算出することができる。

【0078】

正極活物質含有層は、正極活物質粒子及び導電剤の他に、分散剤や、結着剤などを含んでいてもよい。

40

【0079】

分散剤は、炭素材料の表面に吸着して、炭素材料の分散性を向上させる。したがって、正極に分散剤を加えることにより、正極に含まれる導電剤の分散性を向上させることができ、それゆえ、正極の電極密度と気孔率とを高めることができる。

【0080】

分散剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン又はこれらの混合物を用いることができる。

【0081】

正極活物質含有層における分散剤の量は、100質量部の正極活物質粒子に対して、0.005質量部以上0.03質量部以下であることが好ましく、0.01質量部以上0.

50

0.2質量部以下の範囲内であることがより好ましい。

【0082】

この分散剤は、正極活物質と、導電剤と、任意成分とを含む正極スラリーに添加することにより、正極活物質含有層に含有させることができる。ここで、導電剤とは、炭素材料の表面に官能基が導入されたものを用いてもよく、炭素材料を用いてもよい。また、この分散剤は、炭素材料と分散剤との混合液を用いて正極に含有させてもよい。すなわち、例えば、この混合液を正極スラリーに添加することにより、分散剤を正極に含有させてもよい。また、この混合液の溶媒を蒸発させることにより、表面に分散剤が吸着担持された導電剤を調製し、この導電剤を正極スラリーに添加することにより、分散剤を正極に含有させてもよい。

10

【0083】

結着剤は、分散された正極活物質の間隙を埋め、また、正極活物質と正極集電体と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 (polytetrafluoroethylene; PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride; PVdF)、フッ素系ゴム、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で結着剤として用いてもよい。

【0084】

電極強度を高めるという観点からは、正極活物質含有層における結着剤の量は、100質量部の正極活物質粒子に対して、0.2質量部以上の割合で配合することが好ましく、1質量部以上の割合で配合することがより好ましい。

20

【0085】

また、絶縁体の量の減少させ、電極の内部抵抗を低下させるという観点からは、正極活物質含有層における結着剤の量は、100質量部の正極活物質粒子に対して、10質量部以下の割合で配合することが好ましく、5質量部以下の割合で配合することがより好ましい。

【0086】

正極集電体は、アルミニウム箔、又は、Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

30

【0087】

アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の厚さは、5 μm 以上20 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以下であることがより好ましい。アルミニウム箔の純度は99質量%以上であることが好ましい。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔に含まれる鉄、銅、ニッケル、及びクロムなどの遷移金属の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。

【0088】

正極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、正極活物質、導電剤及び結着剤などの任意成分を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、正極集電体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、正極活物質含有層と正極集電体との積層体を得る。その後、この積層体にプレスを施す。このようにして、正極を作製する。或いは、正極は、次の方法により作製してもよい。まず、正極活物質、導電剤及び結着剤などの任意成分を混合して、混合物を得る。次いで、この混合物をペレット状に成形する。次いで、これらのペレットを正極集電体上に配置することにより、正極を得ることができる。

40

【0089】

2) 負極

負極は、負極集電体と、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、負極集電体の片面又は両面に形成され得る。負極活物質含有層は、負極活物質と、任意に導電剤及び結着剤とを含むことができる。

50

【0090】

負極活物質の例には、チタン含有酸化物が挙げられる。チタン含有酸化物の例に、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブチタン酸化物、ナトリウムニオブチタン酸化物が含まれる。チタン含有酸化物の Li 吸蔵電位は、 1 V (vs. Li/Li^+) 以上 3 V (vs. Li/Li^+) 以下の範囲内にあることが望ましい。負極活物質は、これらチタン含有酸化物を1種、または2種以上含むことができる。

【0091】

チタン酸化物の例に、単斜晶構造のチタン酸化物、ルチル構造のチタン酸化物、アナターゼ構造のチタン酸化物が含まれる。各結晶構造のチタン酸化物は、充電前の組成を TiO_2 、充電後の組成を Li_xTiO_2 (x は $0 \leq x \leq 1$) で表すことができる。また、単斜晶構造のチタン酸化物の充電前構造を TiO_2 (B) と表すことができる。

10

【0092】

リチウムチタン酸化物の例に、スピネル構造のリチウムチタン酸化物（例えば一般式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は $-1 \leq x \leq 3$)）、ラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物（例えば、 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($-1 \leq x \leq 3$)）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1.1+x}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1.07+x}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$) などが含まれる。また、リチウムチタン酸化物は、例えばこれらスピネル構造またはラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物に異種元素が導入されているリチウムチタン複合酸化物を含む。

【0093】

ニオブチタン酸化物の例に、 $\text{Li}_a\text{TiM}_b\text{Nb}_{2 \pm \beta}\text{O}_{7 \pm \sigma}$ ($0 \leq a \leq 5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.3$ 、 $0 \leq \sigma \leq 0.3$ 、 M は Fe 、 V 、 Mo 及び Ta よりなる群から選択される少なくとも1種の元素) で表されるものが含まれる。

20

【0094】

ナトリウムニオブチタン酸化物の例に、一般式 $\text{Li}_{2+v}\text{Na}_{2-w}\text{M}_1\text{Ti}_{6-y-z}\text{Nb}_y\text{M}_2\text{O}_{14+\delta}$ ($0 \leq v \leq 4$ 、 $0 < w < 2$ 、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 < y \leq 6$ 、 $0 \leq z < 3$ 、 $y + z < 6$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ 、 M_1 は Cs 、 K 、 Sr 、 Ba 、 Ca よりなる群から選択される少なくとも1つを含み、 M_2 は Zr 、 Sn 、 V 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 Al よりなる群から選択される少なくとも1つを含む) で表される斜方晶型 Na 含有ニオブチタン複合酸化物が含まれる。

30

【0095】

導電剤は、集電性能を高め、且つ、負極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。導電剤の例には、気相成長カーボン繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber; VGC F)、アセチレンブラック、カーボンブラック及び黒鉛のような炭素材料が含まれる。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る導電剤として用いてもよい。また、上述した分散性を高めた導電剤を用いてもよい。あるいは、導電剤を用いる代わりに、負極活物質粒子の表面に、炭素コートや電子導電性無機材料コートを施してもよい。

【0096】

結着剤は、分散された負極活物質の間隙を埋め、また、負極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 (polytetrafluoroethylene; PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride; 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。

40

【0097】

負極活物質含有層中の活物質、導電剤及び結着剤は、それぞれ、68質量%以上96質量%以下、2質量%以上30質量%以下及び2質量%以上30質量%以下の割合で配合することが好ましい。導電剤の量を2質量%以上とすることにより、負極活物質含有層の集電性能を向上させることができる。また、結着剤の量を2質量%以上とすることにより、

50

負極活物質含有層と負極集電体との結着性が十分となり、優れたサイクル性能を期待できる。一方、導電剤及び結着剤はそれぞれ28質量%以下にすることが高容量化を図る上で好ましい。

【0098】

負極集電体は、負極活物質のリチウムイオンの吸蔵及び放出電位において電気化学的に安定である材料が用いられる。負極集電体は、銅、ニッケル、ステンレス又はアルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金から作られることが好ましい。負極集電体の厚さは、5 μm 以上20 μm 以下の範囲内にあることが好ましい。このような厚さを有する負極集電体は、負極の強度と軽量化のバランスをとることができる。

10

【0099】

負極活物質含有層の密度（集電体を含まず）は、1.8 g/cm^3 以上2.8 g/cm^3 以下であることが好ましい。負極活物質含有層の密度がこの範囲内にある負極は、エネルギー密度と非水電解質の保持性とに優れている。負極活物質含有層の密度は、2.1 g/cm^3 以上2.6 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

【0100】

負極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、負極集電体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、負極活物質含有層と負極集電体との積層体を得る。その後、この積層体にプレスを施す。このようにして、負極を作製する。或いは、負極は、次の方法により作製してもよい。まず、負極活物質、導電剤及び結着剤を混合して、混合物を得る。次いで、この混合物をペレット状に成形する。次いで、これらのペレットを負極集電体上に配置することにより、負極を得ることができる。

20

【0101】

3) 電解質

電解質としては、液状非水電解質又はゲル状非水電解質を用いることができる。液状非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される。電解質の濃度は、0.5 mol/L 以上2.5 mol/L 以下であることが好ましい。

【0102】

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。

30

【0103】

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、又は混合溶媒として用いることができる。

40

【0104】

ゲル状非水電解質は、液状非水電解質と高分子材料とを複合化することにより調製される。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)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、又はこれらの混合物が含まれる。

【0105】

或いは、非水電解質としては、液状非水電解質及びゲル状非水電解質の他に、リチウム

50

イオンを含有した常温溶融塩（イオン性融体）、高分子固体電解質、及び無機固体電解質等を用いてもよい。

【0106】

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℃以上25℃以下）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、又はこれらの混合物が含まれる。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。

【0107】

高分子固体電解質は、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。

【0108】

無機固体電解質は、Liイオン伝導性を有する固体物質である。

【0109】

また、前記非水電解質に代えて水系電解質を使用することも可能である。

【0110】

4) セパレータ

セパレータは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、若しくはポリフッ化ビニリデン（PVdF）を含む多孔質フィルム、又は合成樹脂製不織布から形成される。安全性の観点からは、ポリエチレン又はポリプロピレンから形成された多孔質フィルムを用いることが好ましい。これらの多孔質フィルムは、一定温度において溶融し、電流を遮断することが可能なためである。

【0111】

5) 外装部材

外装部材としては、例えば、ラミネートフィルムからなる容器、又は金属製容器を用いることができる。

【0112】

ラミネートフィルムの厚さは、例えば、0.5mm以下であり、好ましくは、0.2mm以下である。

【0113】

ラミネートフィルムとしては、複数の樹脂層とこれらの樹脂層間に介在した金属層とを含む多層フィルムが用いられる。樹脂層は、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（PET）等の高分子材料を含んでいる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔からなることが好ましい。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行うことにより、外装部材の形状に成形され得る。

【0114】

金属製容器の壁の厚さは、例えば、1mm以下であり、より好ましくは0.5mm以下であり、更に好ましくは、0.2mm以下である。

【0115】

金属製容器は、例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金等から作られる。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、及びケイ素等の元素を含むことが好ましい。アルミニウム合金は、鉄、銅、ニッケル、及びクロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は100ppm以下であることが好ましい。

【0116】

外装部材の形状は、特に限定されない。外装部材の形状は、例えば、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、又はボタン型等であってもよい。外装部材は、電池寸法に応じて、例えば携帯用電子機器等に搭載される小型電池用外装部材、二輪乃至四輪の自動車、鉄道用車両等の車両に搭載される大型電池用外装部材であってもよい。

10

20

30

40

50

【0117】

6) 負極端子

負極端子は、上述の負極活物質のリチウムイオン吸蔵放出電位において電気化学的に安定であり、かつ導電性を有する材料から形成されることができる。具体的には、負極端子の材料としては、銅、ニッケル、ステンレス若しくはアルミニウム、又は、Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu, 及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。負極端子の材料としては、アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることが好ましい。負極端子は、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料からなることが好ましい。

【0118】

7) 正極端子

正極端子は、リチウムの酸化還元電位に対する電位が3V以上4.5V以下の範囲（vs. Li/Li^+ ）において電氣的に安定であり、且つ導電性を有する材料から形成される。正極端子の材料としては、アルミニウム、或いは、Mg, Ti, Zn, Mn, Fe, Cu及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。正極端子は、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0119】

次に、第1の実施形態に係る非水電解質電池について、図面を参照しながらより具体的に説明する。

【0120】

図1は、第1の実施形態に係る非水電解質電池の一例を概略的に示す断面図である。図2は、図1に示す非水電解質電池のA部を拡大した断面図である。

【0121】

図1及び図2に示す非水電解質電池100は、図1に示す袋状外装部材2と、図1及び図2に示す電極群1と、図示しない非水電解質とを具備する。電極群1及び非水電解質は、外装部材2内に収納されている。非水電解質（図示しない）は、電極群1に保持されている。

【0122】

袋状外装部材2は、2つ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。

【0123】

図1に示すように、電極群1は、扁平状の捲回電極群である。扁平状の捲回電極群1は、図2に示すように、負極3と、セパレータ4と、正極5とを含む。セパレータ4は、負極3と正極5との間に介在している。

【0124】

負極3は、負極集電体3aと負極活物質含有層3bとを含む。負極3のうち、捲回電極群1の最外殻に位置する部分は、図2に示すように負極集電体3aの内面側のみに負極活物質含有層3bが形成されている。負極3におけるその他の部分では、負極集電体3aの両面に負極活物質含有層3bが形成されている。

【0125】

正極5は、正極集電体5aと、その両面に形成された正極活物質含有層5bとを含んでいる。

【0126】

図1に示すように、負極端子6及び正極端子7は、捲回電極群1の外周端近傍に位置している。この負極端子6は、最外殻に位置する負極3の負極集電体3aの一部に接続されている。また、正極端子7は、最外殻に位置する正極5の正極集電体5aに接続されている。これらの負極端子6及び正極端子7は、袋状外装部材2の開口部から外部に延出されている。袋状外装部材2は、その内面に配置された熱可塑性樹脂層により、熱融着されている。

10

20

30

40

50

【0127】

第1の実施形態に係る非水電解質電池は、図1及び図2に示す構成の非水電解質電池に限らず、例えば図3及び図4に示す構成の電池であってもよい。

【0128】

図3は、第1の実施形態に係る非水電解質電池の他の例を模式的に示す部分切欠斜視図である。図4は、図3に示す非水電解質電池のB部を拡大した断面図である。

【0129】

図3及び図4に示す非水電解質電池100は、図3及び図4に示す電極群11と、図3に示す外装部材12と、図示しない非水電解質とを具備する。電極群11及び非水電解質は、外装部材12内に収納されている。非水電解質は、電極群11に保持されている。

10

【0130】

外装部材12は、2つ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。

【0131】

電極群11は、図4に示すように、積層型の電極群である。積層型電極群11は、正極13と負極14とをその間にセパレータ15を介在させながら交互に積層した構造を有している。

【0132】

電極群11は、複数の正極13を含んでいる。複数の正極13は、それぞれが、正極集電体13aと、正極集電体13aの両面に担持された正極活物質含有層13bとを備えている。また、電極群11は、複数の負極14を含んでいる。複数の負極14は、それぞれが、負極集電体14aと、負極集電体14aの両面に担持された負極活物質含有層14bとを備えている。各負極14の負極集電体14aは、その一辺が負極14から突出している。突出した負極集電体14aは、帯状の負極端子16に電氣的に接続されている。帯状の負極端子16の先端は、外装部材12の外部に引き出されている。また、図示しないが、正極13の正極集電体13aにおいて、負極集電体14aの突出辺と反対側に位置する辺は、正極13から突出している。正極13から突出した正極集電体13aは、帯状の正極端子17に電氣的に接続されている。帯状の正極端子17の先端は、負極端子16とは反対側に位置し、外装部材12の外部に引き出されている。

20

【0133】

第1の実施形態に係る電極及び二次電池は、電極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた面積で重み付けされた真円度の加重平均値は、0.05以上0.4以下のである。したがって、第1の実施形態に係る非水電解質電池は、高い電極密度を実現できるとともに、レート特性のような電池出力特性を優れたものとすることができる。

30

【0134】

〔第2の実施形態〕

第2の実施形態によると、組電池が提供される。第2の実施形態に係る組電池は、第1の実施形態に係る非水電解質電池を複数個具備している。

【0135】

第2の実施形態に係る組電池において、各単電池は、電氣的に直列若しくは並列に接続して配置してもよく、又は直列接続及び並列接続を組み合わせて配置してもよい。

40

【0136】

次に、第2の実施形態に係る組電池の一例について、図面を参照しながら説明する。

【0137】

図5は、第2の実施形態に係る組電池の一例を概略的に示す斜視図である。図5に示す組電池200は、5つの単電池100と、4つのバスバー21と、正極側リード22と、負極側リード23とを具備している。5つの単電池100のそれぞれは、第1の実施形態に係る非水電解質電池である。

【0138】

50

バスバー 2 1 は、1 つの単電池 1 0 0 の負極端子 6 と、隣に位置する単電池 1 0 0 の正極端子 7 とを接続している。このようにして、5 つの単電池 1 0 0 は、4 つのバスバー 2 1 により直列に接続されている。すなわち、図 5 の組電池 2 0 0 は、5 直列の組電池である。

【0 1 3 9】

図 5 に示すように、5 つの単電池 1 0 0 のうち、一方の列の左端に位置する単電池 1 0 0 の正極端子 7 は、外部接続用の正極側リード 2 2 に接続されている。また、5 つの単電池 1 0 0 のうち、他方の列の右端に位置する単電池 1 0 0 の負極端子 6 は、外部接続用の負極側リード 2 3 に接続されている。

【0 1 4 0】

第 2 の実施形態に係る組電池は、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池を具備する。したがって、第 2 の実施形態に係る組電池は、高いエネルギー密度と、優れたレート特性とを実現可能である。

【0 1 4 1】

〔第 3 の実施形態〕

第 3 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 2 の実施形態に係る組電池を具備している。この電池パックは、第 2 の実施形態に係る組電池の代わりに、単一の第 1 の実施形態に係る二次電池を具備していてもよい。

【0 1 4 2】

第 3 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。保護回路は、非水電解質電池の充放電を制御する機能を有する。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してもよい。

【0 1 4 3】

また、第 3 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もできる。通電用の外部端子は、外部に非水電解質電池からの電流を出力するため、及び／又は非水電解質電池に外部からの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。

【0 1 4 4】

次に、第 3 の実施形態に係る電池パックの一例について、図面を参照しながら説明する。

【0 1 4 5】

図 6 は、第 3 の実施形態に係る電池パックの一例を概略的に示す分解斜視図である。図 7 は、図 6 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。

【0 1 4 6】

図 6 及び図 7 に示す電池パック 3 0 0 は、収容容器 3 1 と、蓋 3 2 と、保護シート 3 3 と、組電池 2 0 0 と、プリント配線基板 3 4 と、配線 3 5 と、図示しない絶縁板とを備えている。

【0 1 4 7】

収容容器 3 1 は、保護シート 3 3 と、組電池 2 0 0 と、プリント配線基板 3 4 と、配線 3 5 とを収容可能に構成されている。蓋 3 2 は、収容容器 3 1 を覆うことにより、上記組電池 2 0 0 等を収容する。収容容器 3 1 及び蓋 3 2 には、図示していないが、外部機器等へと接続するための開口部又は接続端子等が設けられている。

【0 1 4 8】

保護シート 3 3 は、収容容器 3 1 の長辺方向の両方の内側面と、組電池 2 0 0 を介してプリント配線基板 3 4 と向き合う短辺方向の内側面とに配置されている。保護シート 3 3 は、例えば、樹脂又はゴムからなる。

【0 1 4 9】

10

20

30

40

50

組電池 200 は、複数の単電池 100 と、正極側リード 22 と、負極側リード 23 と、粘着テープ 24 とを備えている。組電池 200 は、1つの単電池 100 を備えていてもよい。

【0150】

単電池 100 は、図 3 及び図 4 に示す構造を有している。複数の単電池 100 の少なくとも 1 つは、第 1 実施形態に係る非水電解質電池である。複数の単電池 100 は、外部に延出した負極端子 6 及び正極端子 7 が同じ向きになるように揃えて積層されている。複数の単電池 100 の各々は、図 7 に示すように電氣的に直列に接続されている。複数の単電池 100 は、電氣的に並列に接続されていてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせ

10

【0151】

粘着テープ 24 は、複数の単電池 100 を締結している。粘着テープ 24 の代わりに、熱収縮テープを用いて複数の単電池 100 を固定してもよい。この場合、組電池 200 の両側面に保護シート 33 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複数の単電池 100 を結束させる。

【0152】

正極側リード 22 の一端は、単電池 100 の積層体において、最下層に位置する単電池 100 の正極端子 7 に接続されている。負極側リード 23 の一端は、単電池 100 の積層体において、最上層に位置する単電池 100 の負極端子 6 に接続されている。

20

【0153】

プリント配線基板 34 は、正極側コネクタ 341 と、負極側コネクタ 342 と、サーミスタ 343 と、保護回路 344 と、配線 345 及び 346 と、通電用の外部端子 347 と、プラス側配線 348a と、マイナス側配線 348b とを備えている。プリント配線基板 34 の一方の主面は、組電池 200 において負極端子 6 及び正極端子 7 が延びる面と向き合っている。プリント配線基板 34 と組電池 200 との間には、図示しない絶縁板が介在している。

【0154】

正極側コネクタ 341 には、貫通孔が設けられている。この貫通孔に、正極側リード 22 の他端が挿入されることにより、正極側コネクタ 341 と正極側リード 22 とは電氣的に接続される。負極側コネクタ 342 には、貫通孔が設けられている。この貫通孔に、負極側リード 23 の他端が挿入されることにより、負極側コネクタ 342 と負極側リード 23 とは電氣的に接続される。

30

【0155】

サーミスタ 343 は、プリント配線基板 34 の一方の主面に固定されている。サーミスタ 343 は、単電池 100 の各々の温度を検出し、その検出信号を保護回路 344 に送信する。

【0156】

通電用の外部端子 347 は、プリント配線基板 34 の他方の主面に固定されている。通電用の外部端子 347 は、電池パック 300 の外部に存在する機器と電氣的に接続されている。

40

【0157】

保護回路 344 は、プリント配線基板 34 の他方の主面に固定されている。保護回路 344 は、プラス側配線 348a を介して通電用の外部端子 347 と接続されている。保護回路 344 は、マイナス側配線 348b を介して通電用の外部端子 347 と接続されている。また、保護回路 344 は、配線 345 を介して正極側コネクタ 341 に電氣的に接続されている。保護回路 344 は、配線 346 を介して負極側コネクタ 342 に電氣的に接続されている。更に、保護回路 344 は、複数の単電池 100 の各々と配線 35 を介して電氣的に接続されている。

【0158】

50

保護回路 344 は、複数の単電池 100 の充放電を制御する。また、保護回路 344 は、サーミスタ 343 から送信される検出信号、又は、個々の単電池 100 若しくは組電池 200 から送信される検出信号に基づいて、保護回路 344 と外部機器への通電用の外部端子 347 との電氣的な接続を遮断する。

【0159】

サーミスタ 343 から送信される検出信号としては、例えば、単電池 100 の温度が所定の温度以上であることを検出した信号を挙げることができる。個々の単電池 100 若しくは組電池 200 から送信される検出信号としては、例えば、単電池 100 の過充電、過放電及び過電流を検出した信号を挙げることができる。個々の単電池 100 について過充電等を検出する場合、電池電圧を検出してもよく、正極電位又は負極電位を検出してもよい。後者の場合、参照極として用いるリチウム電極を個々の単電池 100 に挿入する。

10

【0160】

なお、保護回路 344 としては、電池パック 300 を電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を用いてもよい。

【0161】

このような電池パック 300 は、例えば大電流を取り出したときにサイクル性能が優れていることが要求される用途に用いられる。この電池パック 300 は、具体的には、例えば、電子機器の電源、定置用電池、車両の車載用電池又は鉄道車両用電池として用いられる。電子機器としては、例えば、デジタルカメラを挙げることができる。この電池パック 300 は、車載用電池として特に好適に用いられる。

20

【0162】

また、この電池パック 300 は、上述したように通電用の外部端子 347 を備えている。したがって、この電池パック 300 は、通電用の外部端子 347 を介して、組電池 200 からの電流を外部機器に出力するとともに、外部機器からの電流を、組電池 200 に入力することができる。言い換えると、電池パック 300 を電源として使用する際には、組電池 200 からの電流が、通電用の外部端子 347 を通して外部機器に供給される。また、電池パック 300 を充電する際には、外部機器からの充電電流が、通電用の外部端子 347 を通して電池パック 300 に供給される。この電池パック 300 を車載用電池として用いた場合、外部機器からの充電電流として、車両の動力の回生エネルギーを用いることができる。

30

【0163】

なお、電池パック 300 は、複数の組電池 200 を備えていてもよい。この場合、複数の組電池 200 は、直列に接続されてもよく、並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせて接続されてもよい。また、プリント配線基板 34 及び配線 35 は省略してもよい。この場合、正極側リード 22 及び負極側リード 23 を通電用の外部端子として用いてもよい。

【0164】

第 3 の実施形態に係る電池パックは、第 1 の実施形態に係る非水電解質電池又は第 2 の実施形態に係る組電池を備えている。したがって、第 3 の実施形態に係る電池パックは、高いエネルギー密度と、優れたレート特性とを実現可能である。

40

【0165】

[第 4 の実施形態]

第 4 の実施形態によると、車両が提供される。この車両は、第 3 の実施形態に係る電池パックを搭載している。

【0166】

第 4 の実施形態に係る車両において、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。

【0167】

第 4 の実施形態に係る車両の例としては、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及び、アシスト自転車及び鉄道用車両が挙げられる。

50

【0168】

第4の実施形態に係る車両における電池パックの搭載位置は、特には限定されない。例えば、電池パックを自動車に搭載する場合、電池パックは、車両のエンジンルーム、車体後方又は座席の下に搭載することができる。

【0169】

次に、第4の実施形態に係る車両の一例について、図面を参照しながら説明する。

【0170】

図8は、第4の実施形態に係る車両の一例を概略的に示す断面図である。

【0171】

図8に示す車両400は、車両本体40と、第3の実施形態に係る電池パック300とを含んでいる。

10

【0172】

図8に示す車両400は、四輪の自動車である。車両400としては、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、及び、アシスト自転車及び鉄道用車両を用いることができる。

【0173】

この車両400は、複数の電池パック300を搭載してもよい。この場合、電池パック300は、直列に接続されてもよく、並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせで接続されてもよい。

【0174】

電池パック300は、車両本体40の前方に位置するエンジンルーム内に搭載されている。電池パック300の搭載位置は、特に限定されない。電池パック300は、車両本体40の後方又は座席の下に搭載してもよい。この電池パック300は、車両400の電源として用いることができる。また、この電池パック300は、車両400の動力の回生エネルギーを回収することができる。

20

【0175】

次に、図9を参照しながら、第4の実施形態に係る車両の実施態様について説明する。

【0176】

図9は、第4の実施形態に係る車両の他の例を概略的に示した図である。図9に示す車両400は、電気自動車である。

30

【0177】

図9に示す車両400は、車両本体40と、車両用電源41と、車両用電源41の上位制御手段である車両ECU（ECU：Electric Control Unit；電気制御装置）42と、外部端子（外部電源に接続するための端子）43と、インバータ44と、駆動モータ45とを備えている。

【0178】

車両400は、車両用電源41を、例えばエンジンルーム、自動車の車体後方又は座席の下に搭載している。なお、図10に示す車両400では、車両用電源41の搭載箇所については概略的に示している。

【0179】

車両用電源41は、複数（例えば3つ）の電池パック300a、300b及び300cと、電池管理装置（BMU：Battery Management Unit）411と、通信バス412とを備えている。

40

【0180】

3つの電池パック300a、300b及び300cは、電氣的に直列に接続されている。電池パック300aは、組電池200aと組電池監視装置（VTM：Voltage Temperature Monitoring）301aとを備えている。電池パック300bは、組電池200bと組電池監視装置301bとを備えている。電池パック300cは、組電池200cと組電池監視装置301cとを備えている。電池パック300a、300b、及び300cは、それぞれ独立して取り外すことが可能であり、別の電池パック300と交換することができ

50

る。

【0181】

組電池200a～200cのそれぞれは、直列に接続された複数の単電池を備えている。複数の単電池の少なくとも1つは、第2の実施形態に係る非水電解質電池である。組電池200a～200cは、それぞれ、正極端子413及び負極端子414を通じて充放電を行う。

【0182】

電池管理装置411は、車両用電源41の保全に関する情報を集めるために、組電池監視装置301a～301cとの間で通信を行い、車両用電源41に含まれる組電池200a～200cに含まれる単電池100の電圧、及び温度などに関する情報を収集する。

10

【0183】

電池管理装置411と組電池監視装置301a～301cとの間には、通信バス412が接続されている。通信バス412は、1組の通信線を複数のノード（電池管理装置と1つ以上の組電池監視装置と）で共有するように構成されている。通信バス412は、例えばCAN（Control Area Network）規格に基づいて構成された通信バスである。

【0184】

組電池監視装置301a～301cは、電池管理装置411からの通信による指令に基づいて、組電池200a～200cを構成する個々の単電池の電圧及び温度を計測する。ただし、温度は1つの組電池につき数箇所だけで測定することができ、全ての単電池の温度を測定しなくてもよい。

20

【0185】

車両用電源41は、正極端子413と負極端子414との接続を入り切りするための電磁接触器（例えば図10に示すスイッチ装置415）を有することもできる。スイッチ装置415は、組電池200a～200cへの充電が行われるときにオンするプリチャージスイッチ（図示せず）、及び、電池出力が負荷へ供給されるときにオンするメインスイッチ（図示せず）を含んでいる。プリチャージスイッチおよびメインスイッチは、スイッチ素子の近傍に配置されたコイルに供給される信号によりオン又はオフされるリレー回路（図示せず）を備えている。

【0186】

インバータ44は、入力された直流電圧を、モータ駆動用の3相の交流（AC）の高電圧に変換する。インバータ44の3相の出力端子は、駆動モータ45の各3相の入力端子に接続されている。インバータ44は、電池管理装置411、あるいは車両全体動作を制御するための車両ECU42からの制御信号に基づいて、出力電圧を制御する。

30

【0187】

駆動モータ45は、インバータ44から供給される電力により回転する。この回転は、例えば差動ギアユニットを介して車軸および駆動輪Wに伝達される。

【0188】

また、図示はしていないが、車両400は、回生ブレーキ機構を備えている。回生ブレーキ機構は、車両400を制動した際に駆動モータ45を回転させ、運動エネルギーを電気エネルギーとしての回生エネルギーに変換する。回生ブレーキ機構で回収した回生エネルギーは、インバータ44に入力され、直流電流に変換される。直流電流は、車両用電源41に入力される。

40

【0189】

車両用電源41の負極端子414には、接続ラインL1の一方の端子が、電池管理装置411内の電流検出部（図示せず）を介して接続されている。接続ラインL1の他方の端子は、インバータ44の負極入力端子に接続されている。

【0190】

車両用電源41の正極端子413には、接続ラインL2の一方の端子が、スイッチ装置415を介して接続されている。接続ラインL2の他方の端子は、インバータ44の正極入力端子に接続されている。

50

【0191】

外部端子43は、電池管理装置411に接続されている。外部端子43は、例えば、外部電源に接続することができる。

【0192】

車両ECU42は、運転者などの操作入力に応答して他の装置とともに電池管理装置411を協調制御して、車両全体の管理を行なう。電池管理装置411と車両ECU42との間では、通信線により、車両用電源41の残容量など、車両用電源41の保全に関するデータ転送が行われる。

【0193】

第4の実施形態に係る車両は、第3の実施形態に係る電池パックを搭載している。したがって、第4の実施形態に係る車両は、長い走行距離を実現可能である。

10

【実施例】

【0194】

以下に、本実施形態の実施例について説明する。本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものでない。

【0195】

<実施例1>

(導電剤C1の調製)

まず、2gのカーボンナノチューブ(CNT)と、10mlのプロパンニトリルとを、アルゴン雰囲気下で混合し、この混合液を十分に攪拌した。次いで、この混合液にキセノンランプを用いて紫外線を照射して、プロパンニトリルを蒸発させた。このようにして、アミノプロピル基が導入されたCNTを得た。以下、このCNTを導電剤C1という。

20

【0196】

なお、上述した方法で、この導電剤C1の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、5.00原子数%であった。

【0197】

(正極P1の作製)

まず、100質量部のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)粉末に対して、1.0質量部の導電剤C1と、1.0質量部のポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを加え、更に、N-メチルピロリドン(NMP)を加えて混合して、正極スラリーを調製した。なお、このリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の平均粒径は、10 μm であった。この正極スラリーを、正極集電体の両面に塗布し、このスラリーの塗膜を130 $^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させて、正極活物質含有層を形成した。なお、正極集電体としては、厚さが15 μm であるアルミニウム箔を用いた。また、この正極活物質含有層の厚さは、32 μm であった。その後、正極活物質含有層を、30トンのプレス圧でプレスすることにより、正極P1を作製した。

30

【0198】

(負極N1の作製)

まず、100質量部のスピネル型リチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)粉末に対して、5質量部のアセチレンブラックと、5質量部のPVdFとを加え、更に、N-メチルピロリドン(NMP)を加えて混合して、負極スラリーを調製した。なお、リチウムチタン酸化物の表面には、炭素材料を含む相が形成されていた。この負極スラリーを、負極集電体の両面に塗布し、このスラリーの塗膜を130 $^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させて、負極活物質含有層を形成した。なお、負極集電体としては、厚さが15 μm であるアルミニウム箔を用いた。その後、負極活物質含有層を、22トンのプレス圧でプレスすることにより、負極N1を作製した。

40

【0199】

(ラミネートセルL1の作製)

正極P1、第1セパレータ、負極N1、第2セパレータをこの順序で積層した後、渦巻き状に捲回して、未プレスの電極群を得た。なお、第1及び第2セパレータとしては、厚

50

さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムを用いた。次いで、この未プレス of 電極群を、 90°C の温度で加熱プレスすることにより、扁平状電極群を作製した。この扁平状電極群の幅は 30 mm であり、厚さは 3.0 mm であった。次いで、この扁平状電極群を、ラミネートフィルムからなるパックに収納した後、 80°C の温度で 24 時間にわたって真空乾燥を施した。ここで用いたラミネートフィルムは、厚さが $40\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔の両面にポリプロピレン層が形成されたものを用いた。また、このラミネートフィルムの厚さは、 0.1 mm であった。

【0200】

次いで、このラミネートフィルムのパック内に、液状非水電解質を注入した。液状非水電解質としては、 1.2 モルの LiPF_6 塩を有機溶媒に溶解させたものを用いた。有機溶媒としては、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 $1:1$ の割合で混合したものを用いた。その後、このラミネートフィルムのパックをヒートシールにより完全密閉して、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L1 という。ラミネートセル L1 の幅は 35 mm であり、厚さは 3.2 mm であり、高さは 65 mm であった。

【0201】

<実施例 2>

(正極 P2 の作製)

導電剤 C1 の添加量を、 1.0 質量部から 0.5 質量部へと変更したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P2 を作成した。

【0202】

(ラミネートセル L2 の作製)

正極 P1 の代わりに、正極 P2 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L2 という。

【0203】

<実施例 3>

(正極 P3 の作製)

導電剤 C1 の添加量を、 1.0 質量部から 3.0 質量部へと変更したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P3 を作成した。

【0204】

(ラミネートセル L3 の作製)

正極 P1 の代わりに、正極 P3 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L3 という。

【0205】

<実施例 4>

(導電剤 C2 の調製)

2 g の CNT を、 2 g のグラフェンに変更したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、アミノプロピル基が導入されたグラフェンを得た。以下、このグラフェンを導電剤 C2 という。

【0206】

なお、上述した方法で、この導電剤 C2 の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、 4.30 原子数% であった。

【0207】

(正極 P4 の作製)

1.0 質量部の導電剤 C1 を用いる代わりに、 0.5 質量部の導電剤 C2 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P4 を作製した。

【0208】

(ラミネートセル L4 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 4 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 4 という。

【0209】

<実施例 5>

(導電剤 C 3 の調製)

まず、2 g の CNT に対して、400℃の温度下で、2 時間にわたってフッ素ガスを噴射し続けて、フッ素化した CNT を得た。次いで、このフッ素化した CNT を、ジエチルエーテル溶液内に分散させて、分散液を得た。次いで、この分散液に、氷冷した臭化フェニルマグネシウムを含むジエチルエーテル溶液を徐々に滴下して、混合液を得た。なお、この滴下は、60℃の温度で分散液を加熱攪拌しながら行った。次いで、この混合液の温度が室温となるまで冷却し、この混合液に10質量%濃度の硫酸水溶液を添加して、水相と、エーテル相とを分離させた。次いで、この水相をすべて除去して、エーテル分散液を得た。次いで、このエーテル分散液から CNT をろ別して、加熱した。このようにして、フェニル基が導入された CNT を得た。以下、この CNT を導電剤 C 3 という。

10

【0210】

なお、上述した方法で、この導電剤 C 3 の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、4.87 原子数%であった。

【0211】

(正極 P 5 の作製)

1.0 質量部の導電剤 C 1 を用いる代わりに、0.5 質量部の導電剤 C 3 を用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 5 を作成した。

20

【0212】

(ラミネートセル L 5 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 5 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 5 という。

【0213】

<実施例 6>

(正極 P 6 の作製)

1.0 質量部の導電剤 C 1 を用いる代わりに、2.0 質量部の導電剤 C 3 を用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、リチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 6 を作製した。

30

【0214】

(ラミネートセル L 6 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 6 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 6 という。

40

【0215】

<実施例 7>

(導電剤 C 4 の調製)

まず、2 g の CNT に対して、400℃の温度下で、2 時間にわたってフッ素ガスを噴射し続けて、フッ素化した CNT を得た。次いで、このフッ素化した CNT を、100 ml の 3 M 硝酸水溶液に分散させ、30 分間にわたって攪拌して分散液を得た。なお、この攪拌の間、3 M 硝酸水溶液温度は、45℃に維持し続けた。次いで、この分散液から溶媒を蒸発させて、ニトロ基が導入された CNT を得た。次いで、この CNT を水で洗浄した後、水素と反応させて、アミノ基が導入された CNT を得た。以下、この CNT を導電剤

50

C 4 という。

【0216】

なお、上述した方法で、この導電剤 C 4 の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、6.20 原子数%であった。

【0217】

(正極 P 7 の作製)

導電剤 C 1 を用いる代わりに、導電剤 C 4 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 7 を作製した。

【0218】

(ラミネートセル L 7 の作製)

10

正極 P 1 の代わりに、正極 P 7 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 7 という。

【0219】

<実施例 8>

(導電剤 C 5 の調製)

2 g の CNT を、2 g のグラフェンに変更したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、アミノ基が導入されたグラフェンを得た。以下、このグラフェンを導電剤 C 5 という。

【0220】

20

なお、上述した方法で、この導電剤 C 1 の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、4.90 原子数%であった。

【0221】

(正極 P 8 の作製)

導電剤 C 1 を用いる代わりに、導電剤 C 5 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 8 を作製した。

【0222】

(ラミネートセル L 8 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 8 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 8 という。

30

【0223】

<実施例 9>

(導電剤 C 6 の調製)

まず、2 g の CNT を、100 ml の 3 M 硝酸水溶液に分散させ、30 分間にわたって攪拌して分散液を得た。なお、この攪拌の間、3 M 硝酸水溶液温度は、45℃に維持し続けた。次いで、この分散液から溶媒を蒸発させて、カルボキシル基及びヒドロキシル基が導入された CNT を得た。以下、この CNT を導電剤 C 6 という。

【0224】

なお、上述した方法で、この導電剤 C 1 の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、カルボキシル基の割合は 4.2 原子数%であり、ヒドロキシル基の割合は 2.3 原子数%であった。

40

【0225】

(正極 P 9 の作製)

導電剤 C 1 を用いる代わりに、導電剤 C 6 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 9 を作製した。

【0226】

(ラミネートセル L 9 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 9 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非

50

水電解質電池をラミネートセル L 9 という。

<実施例 10>

(導電剤 C 7 の調製)

2 g の CNT を、2 g のアセチレンブラックに変更したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、アミノプロピル基が導入されたアセチレンブラックを得た。以下、このアセチレンブラックを導電剤 C 7 という。

【0227】

(正極 P 10 の作製)

1. 0 質量部の導電剤 C 1 を用いる代わりに、0. 5 質量部の導電剤 C 7 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 10 を作製した。

10

【0228】

(ラミネートセル L 10 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 10 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 10 という。

【0229】

<実施例 11>

(正極 P 11 の作製)

導電剤 C 1 の代わりに、CNT を用いたこと、及び、正極スラリーに、100 質量部のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物に対して、0. 2 質量部のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを更に添加したこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 11 を作製した。

20

【0230】

(ラミネートセル L 11 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 11 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 11 という。

【0231】

<実施例 12>

(正極 P 12 の作製)

リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 ($\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$) を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 12 を作製した。

30

【0232】

(負極 N 2 の作製)

リチウムチタン酸化物の代わりに、ニオブチタン複合酸化物 (TiNb_2O_7) を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、負極 N 2 を作製した。

【0233】

(ラミネートセル L 12 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 12 を用いたこと、及び負極 N 1 の代わりに、負極 N 2 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 12 という。

40

【0234】

<実施例 13>

(負極 N 3 の作製)

リチウムチタン酸化物の代わりに、斜方晶型 Na 含有ニオブチタン複合酸化物 ($\text{Li}_2\text{NaTi}_6\text{NbO}_{14}$) を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、負極 N 3 を作製した。

【0235】

50

(ラミネートセル L 1 3 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 1 2 を用いたこと、及び負極 N 1 の代わりに、負極 N 3 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 1 3 という。

【0 2 3 6】

<比較例 1>

(正極 P 1 3 の作製)

1. 0 質量部の導電剤 C 1 の代わりに、3. 0 質量部のアセチレンブラックを用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 1 3 を作製した。

10

【0 2 3 7】

(ラミネートセル L 1 4 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 1 3 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 1 4 という。

【0 2 3 8】

<比較例 2>

(正極 P 1 4 の作製)

1. 0 質量部の導電剤 C 1 の代わりに、5. 0 質量部のアセチレンブラックを用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、リチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 1 4 を作製した。

20

【0 2 3 9】

(ラミネートセル L 1 5 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 1 4 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 1 5 という。

【0 2 4 0】

<比較例 3>

(正極 P 1 5 の作製)

導電剤 C 1 の代わりに、CNT を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 1 5 を作製した。

30

【0 2 4 1】

(ラミネートセル L 1 6 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 1 5 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 1 6 という。

【0 2 4 2】

<比較例 4>

(正極 P 1 6 の作製)

導電剤 C 1 の代わりに、グラフェンを用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、正極 P 1 6 を作製した。

40

【0 2 4 3】

(ラミネートセル L 1 7 の作製)

正極 P 1 の代わりに、正極 P 1 6 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセル L 1 7 という。

【0 2 4 4】

<比較例 5>

(正極 P 1 7 の作製)

50

1. 0質量部の導電剤C1の代わりに、0.02質量部のグラフェンを用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極P17を作製した。

【0245】

(ラミネートセルL18の作製)

正極P1の代わりに、正極P17を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL18という。

【0246】

<比較例6>

(正極P18の作製)

1. 0質量部の導電剤C1の代わりに、3.0質量部のCNTを用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極P18を作製した。

【0247】

(ラミネートセルL19の作製)

正極P1の代わりに、正極P18を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL19という。<比較例7>

(正極P19の作製)

1. 0質量部の導電剤C1の代わりに、0.02質量部の導電剤C3を用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、リチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極P19を作製した。

【0248】

(ラミネートセルL20の作製)

正極P1の代わりに、正極P19を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL20という。

【0249】

<比較例8>

(正極P20の作製)

1. 0質量部の導電剤C1の代わりに、5.0質量部の導電剤C3を用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、リチウムマンガン複合酸化物を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極P20を作製した。

【0250】

(ラミネートセルL21の作製)

正極P1の代わりに、正極P20を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL21という。

【0251】

<比較例9>

(正極P21の作製)

導電剤C1の代わりに、CNTを用いたこと、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の代わりに、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物($\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$)を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極P21を作製した。

【0252】

(ラミネートセルL22の作製)

正極P1の代わりに、正極P21を用いたこと、及び負極N1の代わりに、負極N2を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL22という。

10

20

30

40

50

【0253】

<比較例10>

(ラミネートセルL23の作製)

正極P1の代わりに、正極P21を用いたこと、及び負極N1の代わりに、負極N3を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL23という。

【0254】

<実施例14>

(導電剤C8の調製)

CNTの代わりにグラフェンを用いたこと以外は、実施例9に記載したのと同様の方法で、カルボキシル基とヒドロキシル基とを導入したグラフェンを得た。以下、このグラフェンを導電剤C8という。

【0255】

なお、上述した方法で、導電剤C8の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、カルボキシル基の割合は7.6原子数%であり、ヒドロキシル基の割合は2.5原子数%であった。

【0256】

(正極P22の作製)

リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)の代わりにリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)を用いたこと、及び、導電剤C1を用いる代わりに導電剤C8を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、正極を作製した。次いで、この正極について減圧下、180℃の温度で20時間にわたって乾燥させる熱処理を行った。このようにして得られた乾燥後の正極を、以下正極P22という。

【0257】

なお、この正極P22から導電剤を採取し、このサンプルについて上述した方法で、構成元素に占める炭素以外の元素の割合を算出したところ、カルボキシル基の割合は2.1原子数%であり、ヒドロキシル基の割合は1.0原子数%であった。

【0258】

(ラミネートセルL24の作製)

正極P1の代わりに、正極P22を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL24という。

【0259】

<実施例15>

(正極P23の作製)

正極について熱処理を行わなかったこと以外は、実施例14に記載したのと同様の方法で、正極P23を作製した。

【0260】

(ラミネートセルL25の作製)

正極P1の代わりに、正極P23を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL25という。

【0261】

<比較例11>

(正極P24の作製)

リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)の代わりにリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)を用いたこと、及び、導電剤C1の代わりにグラフェンを用いたこと以外は、実施例

10

20

30

40

50

1に記載したのと同様の方法で、正極P23を作製した。

【0262】

(ラミネートセルL26の作製)

正極P1の代わりに、正極P24を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で、ラミネートセル型の非水電解質電池を作製した。以下、このラミネートセル型の非水電解質電池をラミネートセルL26という。

【0263】

<評価方法>

(面積で重み付けされた真円度の加重平均値)

作製した正極P1乃至P21について、上述した方法で、面積で重み付けされた真円度の加重平均値を算出した。なお、正極断面は、正極活物質含有層の厚さ方向の中央部、すなわち、正極集電体から16 μm の高さの位置をイオンミリングで露出させることにより形成した。この結果を、表1に示す。

10

【0264】

図10は、実施例1に係る正極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた画像である。また、図11は、比較例1に係る正極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた画像である。図10及び図11において、黒色の領域は、抵抗値1 M Ω 以下の導電剤に帰属される領域である。

【0265】

20

(正極密度及び気孔率)

作製した正極P1乃至P24について、上述した方法で、正極密度及び気孔率を算出した。この結果を、表1に示す。

【0266】

(レート特性)

作成したラミネートセルL1乃至L26のレート特性を示す指標として、10 Cの放電レート時の放電容量W2と0.2 Cの放電レート時の放電容量W1との比W2/W1を、以下の方法で算出した。

まず、各ラミネートセルについて、25℃の温度で、電圧1.5 Vから電圧2.7 Vまで、1 Cの充電レートで充電した。次いで、この充電したラミネートセルについて、電圧2.7 Vから電圧1.5 Vまで、0.2 Cの放電レートで放電して、0.2 Cの放電レート時の放電容量W1を得た。次いで、この放電したラミネートセルについて、再び、電圧1.5 Vから電圧2.7 Vまで、1 Cの充電レートで充電した。次いで、この再充電したラミネートセルについて、電圧2.7 Vから電圧1.5 Vまで、10 Cの放電レートで放電して、10 Cの放電レート時の放電容量W2を得た。このようにして得られた0.2 Cの放電レート時の放電容量W1及び10 Cの放電レート時の放電容量W2から、比W2/W1を算出した。

30

この結果を表1に示す。

【0267】

【表 1】

<表1>

	導電剤			正極材料				正極		負極	電池 レート特性 (%)
	炭素材料	官能基	官能基量 (原子数%)	導電剤 (質量部)	分散剤 (質量部)	正極活性物質の種類	真円度の 加重 平均値	正極密度 (g/cc)	気孔率 (%)		
実施例1	CNT	アミノプロピル基	5.00	1.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.34	3.6	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	82.3
実施例2	CNT	アミノプロピル基	5.00	0.50	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.28	3.73	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	82.5
実施例3	CNT	アミノプロピル基	5.00	3.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.39	3.56	29.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	84.3
実施例5	CNT	フェニル基	4.87	0.50	-	LiMn ₂ O ₄	0.27	3.85	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	89.4
実施例6	CNT	フェニル基	4.87	2.00	-	LiMn ₂ O ₄	0.4	3.76	29.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	85.2
実施例7	CNT	アミノ基	6.20	1.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.36	3.58	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	81
実施例9	CNT	カルボキシシル基 ヒドロキシシル基	4.2 2.3	1.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.38	3.6	30.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	81.7
実施例10	アセチレンブラック	アミノプロピル基	6.20	0.50	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.35	3.52	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	82
実施例11	CNT	-	-	1.00	0.02	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.31	3.57	28.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	83.3
実施例12	CNT	アミノプロピル基	5.00	1.00	-	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	0.29	2.3	28.00	TiNb ₂ O ₇	79.8
実施例13	CNT	アミノプロピル基	5.00	1.00	-	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	0.29	2.3	29.00	Li ₂ NaTi ₆ NbO ₁₄	83.1
比較例1	アセチレンブラック	なし	-	3.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.52	3.4	26.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	75.2
比較例2	アセチレンブラック	なし	-	5.00	-	LiMn ₂ O ₄	0.75	3.42	25.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	76.9
比較例3	CNT	なし	-	1.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.54	3.56	27.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	71.3
比較例6	CNT	なし	-	3.00	-	LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	0.48	3.3	27.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	74.1
比較例7	CNT	フェニル基	4.87	0.02	-	LiMn ₂ O ₄	0.03	3.76	27.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	51.4
比較例8	CNT	フェニル基	4.87	5.00	-	LiMn ₂ O ₄	0.58	3.3	25.00	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	64.8
比較例9	CNT	なし	-	1.00	-	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	0.53	2.2	28.00	TiNb ₂ O ₇	72.1
比較例10	CNT	なし	-	1.00	-	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	0.53	2.2	28.00	Li ₂ NaTi ₆ NbO ₁₄	76.7

【 0 2 6 8 】

10

20

30

40

【表 2】

<表2>

	導電剤			正極材料			正極			負極	電池 レート特性 (%)
	炭素材料	官能基	官能基量 (原子数%)	導電剤 (質量部)	分散剤 (質量部)	正極活物質の種類	真円度の 加重 平均値	正極密度 (g/cc)	気孔率 (%)		
実施例4	グラフエー	アミノプロピル基	4.30	0.50	-	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.1	3.76	29.00	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.2
実施例8	グラフエー	アミノ基	4.90	1.00	-	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.25	3.64	29.00	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	85
比較例4	グラフエー	なし	-	1.00	-	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.60	3.52	28.00	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	72.1
比較例5	グラフエー	なし	-	0.02	-	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.04	3.78	26.00	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	50.6
実施例14	グラフエー	カルボキシシル基 ヒドロキシシル基	2.1 1.0	1.00	-	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0.35	3.26	31.00	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	80.9
実施例15	グラフエー	カルボキシシル基 ヒドロキシシル基	7.6 2.5	1.00	-	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0.4	3.15	30	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	83.4
比較例11	グラフエー	なし	-	1.00	-	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0.58	3.08	30	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	80.5

【0269】

上記表1において、「導電剤」という見出しの下方の列のうち、「炭素材料」と表記した列には、導電剤に含まれる炭素材料の種類を記載している。「官能基」と表記した列には、導電剤に導入された官能基の種類を記載している。「官能基量（原子数%）」と表記

10

20

30

40

50

した列には、上述した X P S 測定により得られた導電剤の構成元素に占める炭素以外の元素の割合を記載している。

【0270】

また、上記表 1 及び表 2 において、「正極材料」という見出しの下方の列のうち、「導電剤（質量部）」及び「分散剤（質量部）」と表記した列には、それぞれ、100 質量部の正極活物質に対する導電剤の添加量及び分散剤の添加量を記載している。「正極活物質の種類」と表記した列には、正極活物質の構造式を記載している。

【0271】

また、上記表 1 及び表 2 において、「正極」という見出しの下方の列のうち、「真円度の加重平均値」と表記した列には、各正極断面について上述した方法により得られた、面積で重み付けられた真円度の加重平均値を記載している。「正極密度（g/cc）」と表記した列には、上述した方法で得られた各正極の密度を記載している。「気孔率（%）」と表記した列には、上述した方法で得られた各正極の気孔率を記載している。

10

【0272】

また、上記表 1 及び表 2 において、「負極」という見出しの下方の列であって「負極活物質の種類」と表記した列には、負極活物質の構造式を記載している。更に、「電池」という見出しの下方の列であって「レート特性」と表記した列には、上述した方法により得られた、10℃の放電レート時の放電容量 W2 と 0.2℃の放電レート時の放電容量 W1 との比 W2/W1 を記載している。

【0273】

表 1 及び表 2 に示すとおり、真円度の加重平均値が 0.05 以上 0.4 以下の範囲内にある正極は、高い正極密度と、高い気孔率とを両立することができた。そして、このような正極を備えた電池は、真円度の加重平均値が上記の範囲内でない正極を備えた電池と比較して、優れたレート特性を示した。これに対して、真円度の加重平均値が、0.05 よりも小さいか、又は、0.4 よりも大きい正極は、正極密度及び気孔率の少なくとも一方が低く、レート特性も低かった。

20

【0274】

表 1 に示す実施例のうち、導電剤の添加量のみを変更した実施例 1、2 及び 3 から明らかなように、導電剤の添加量が少ないほど、高い正極密度を実現することができた。一方で、導電剤の添加量が最も多い実施例 3 に係るラミネートセル L3 が、最も優れたレート特性を示した。

30

【0275】

表 1 及び表 2 に示す実施例のうち、導電剤に含まれる炭素材料の種類のみを変更した実施例 2、4 及び 10 から明らかなように、炭素材料としてグラフェンを用いた実施例 4 に係る正極 P4 が最も高い正極密度を示し、ラミネートセル L4 が最も優れたレート特性を示した。

【0276】

表 1 に示す実施例のうち、導電剤に含まれる官能基の種類のみを変更した実施例 1、7 及び 9 から明らかなように、炭素材料に導入する官能基としてアミノプロピル基を用いた実施例 1 に係るラミネートセル L1 は、最も優れたレート特性を示した。

40

【0277】

実施例 1 乃至 13 について、導電剤の炭素材料の種類、導電剤に導入される官能基の種類、正極活物質の種類及び負極活物質の種類を表 1 に示すように変更しても、高い電極密度と優れたレート特性とを実現することができた。

【0278】

以上述べた少なくとも 1 つの実施形態によれば、電極の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析を行うことにより得られた、面積で重み付けされた真円度の加重平均値は、0.05 以上 0.4 以下である。したがって、以上述べた少なくとも 1 つの実施形態によれば、高い電極密度を実現できるとともに、レート特性のような電池出力特性を優れたものとすることができる。

50

【0279】

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。

以下に、親出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

〔1〕 金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む活物質含有層を有する電極であって、前記活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた前記導電剤に帰属される抵抗値 $1\text{ M}\Omega$ 以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、 0.05 以上 0.4 以下であり、前記真円度の加重平均値は、前記粒子の面積により重み付けられている電極。

〔2〕 金属酸化物を含む活物質粒子及び導電剤を含む正極活物質含有層を有する正極と、負極と、電解質とを備えた二次電池であって、

前記正極活物質含有層の断面の走査型広がり抵抗顕微鏡法による画像について、二値化解析により得られた前記導電剤に帰属される抵抗値 $1\text{ M}\Omega$ 以下の領域に含まれる粒子の真円度の加重平均値は、 0.05 以上 0.4 以下であり、前記真円度の加重平均値は、前記粒子の面積により重み付けられている二次電池。

〔3〕 前記金属酸化物は、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物及びリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む〔2〕記載の二次電池。

〔4〕 前記負極は、酸化チタン、スピネル構造を有するリチウムチタン酸化物、ニオブチタン複合酸化物、及び斜方晶型ナトリウム含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む〔2〕又は〔3〕に記載の二次電池。

〔5〕 前記正極に含まれる前記導電剤の量は、 100 質量部の前記活物質粒子に対して、 0.1 質量部以上 5 質量部以下である〔2〕乃至〔4〕の何れかに記載の二次電池。

〔6〕 前記導電剤は、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、及びアミノプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含む〔2〕乃至〔5〕の何れかに記載の二次電池。

〔7〕 〔2〕乃至〔6〕の何れかに記載の二次電池を含む電池パック。

〔8〕 通電用の外部端子と、

保護回路と

を更に具備する〔7〕に記載の電池パック。

〔9〕 複数の前記二次電池を具備し、

前記二次電池が、直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている〔7〕又は〔8〕に記載の電池パック。

〔10〕 〔7〕乃至〔9〕の何れかに記載の電池パックを搭載した車両。

〔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〔10〕に記載の車両。

【符号の説明】

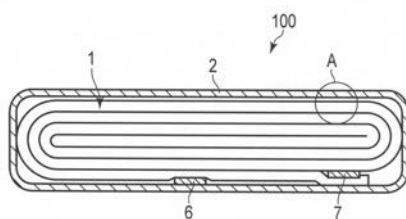
【0280】

1…捲回型電極群、2…外装部材、3…負極、3a…負極集電体、3b…負極活物質含有層、4…セパレータ、5…正極、5a…正極集電体、5b…正極活物質含有層、6…負極端子、7…正極端子、11…積層型電極群、12…外装部材、13…正極、13a…正極集電体、13b…正極活物質含有層、14…負極、14a…負極集電体、14b…負極活物質含有層、16…負極端子、17…正極端子、21…バスバー、22…正極側リード、23…負極側リード、24…粘着テープ、31…収容容器、32…蓋、33…保護シート、34…プリント配線基板、35…配線、40…車両本体、41…車両用電源、42…電気制御装置、43…外部端子、44…インバータ、45…駆動モータ、100…非水電

解質電池、200…組電池、200a…組電池、200b…組電池、200c…組電池、300…電池パック、300a…電池パック、300b…電池パック、300c…電池パック、301a…組電池監視装置、301b…組電池監視装置、301c…組電池監視装置、341…正極側コネクタ、342…負極側コネクタ、343…サーミスタ、344…保護回路、345…配線、346…配線、347…通電用の外部端子、348a…プラス側配線、348b…マイナス側配線、400…車両、411…電池管理装置、412…通信バス、413…正極端子、414…負極端子、415…スイッチ装置、L1…接続ライン、L2…接続ライン、W…駆動輪。

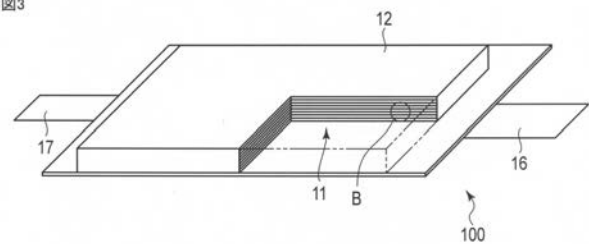
【図1】

図1



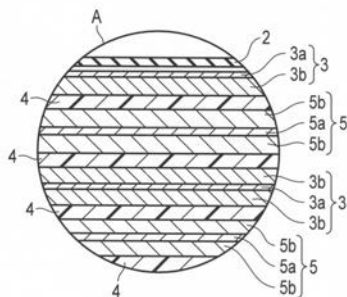
【図3】

図3



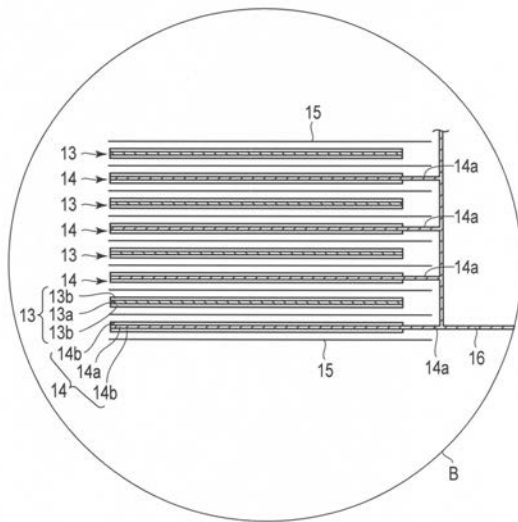
【図2】

図2



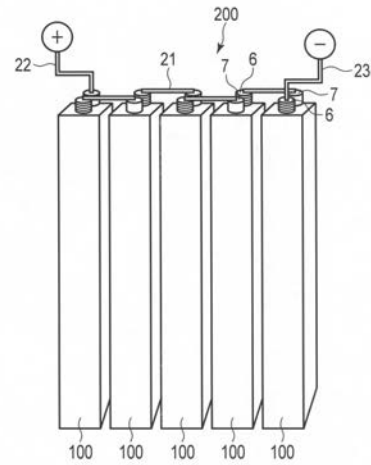
【図 4】

図4



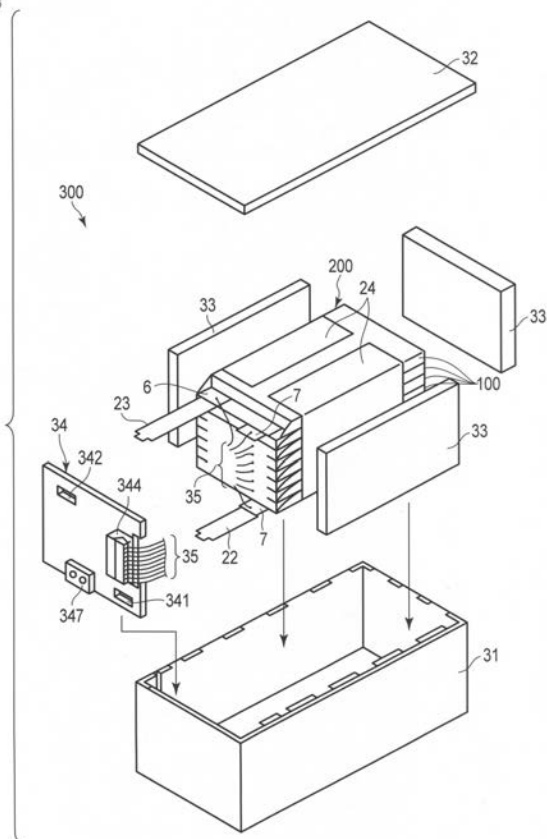
【図 5】

図5



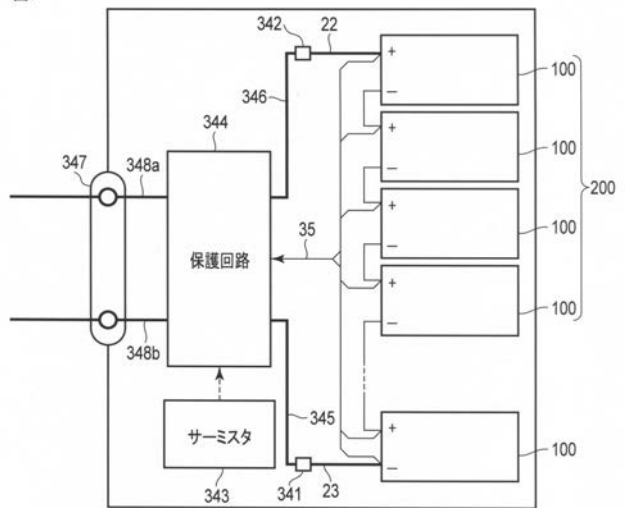
【図 6】

図6



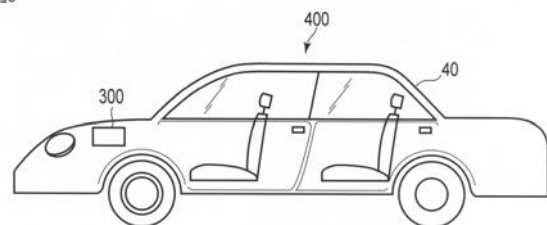
【図 7】

図7



【図 8】

図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 O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M	4/48		
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M	4/485		
H O 1 M 2/10 (2006.01)	H O 1 M	2/10	S	
	H O 1 M	2/10	K	

(72)発明者 山下 泰伸
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 笹川 哲也
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 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 原田 康宏
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) 5H040 AS07 AT02 AT04 AT06 AY05 AY08 DD08
5H050 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 DA02 DA10 EA08 FA17
FA19 HA00 HA01 HA02 HA17