

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-168352

(P2017-168352A)

(43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/131 (2010.01)	H O 1 M 4/131	5 H O 4 O
H O 1 M 2/10 (2006.01)	H O 1 M 2/10	E 5 H O 5 O
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-53598 (P2016-53598)
 (22) 出願日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

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

最終頁に続く

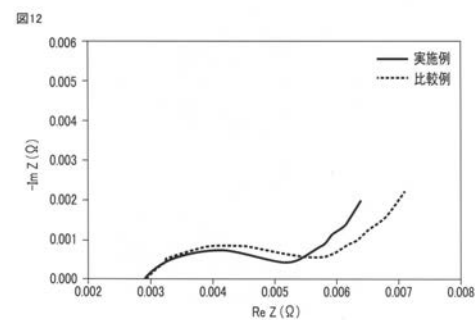
(54) 【発明の名称】 電極、非水電解質電池、電池パック及び車両

(57) 【要約】

【課題】容量及びレート特性に優れた電極を提供すること。

【解決手段】実施形態によれば、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含む電極が提供される。複数の活物質粒子は、第1の活物質粒子と、第1の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第2の活物質粒子とを含む。第1の活物質粒子及び第2の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第1線分の midpoint と、第1の活物質粒子及び第2の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第2線分の midpoint とを結んだ線分を第3線分とした場合に、式(1)～(3)を満たす。 $0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$ $0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$ $0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$

【選択図】 図12



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含む電極であって、

前記複数の活物質粒子は、第 1 の活物質粒子と、前記第 1 の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第 2 の活物質粒子とを含み、

前記第 1 の活物質粒子及び前記第 2 の活物質粒子と接しており、且つ前記間隙を横切らない第 1 線分の中点と、前記第 1 の活物質粒子及び前記第 2 の活物質粒子と接しており、且つ前記間隙を横切らない第 2 線分の中点とを結んだ線分を第 3 線分とした場合に、

前記間隙は、以下の式 (1) ~ (3) を満たす電極。

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$$

$$0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$$

$$0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$$

10

ここで、前記 a は、前記第 3 線分の長さの 50% の位置で前記第 3 線分と交わり、且つ前記第 1 の活物質粒子と前記第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 A の長さであり、前記 b は、前記第 3 線分の長さの 10% の位置で前記第 3 線分と交わり、且つ前記第 1 の活物質粒子と前記第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 B の長さであり、前記 c は、前記第 3 線分の長さの 90% の位置で前記第 3 線分と交わり、且つ前記第 1 の活物質粒子と前記第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 C の長さである。

【請求項 2】

前記第 1 の活物質粒子の粒子径は $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、前記第 2 の活物質粒子の粒子径は $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にある請求項 1 に記載の電極。

20

【請求項 3】

正極と、

請求項 1 又は 2 に記載の電極を用いた負極と、

非水電解質と

を含む非水電解質電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の非水電解質電池を具備した電池パック。

【請求項 5】

通電用の外部端子と、保護回路とを更に含む請求項 4 に記載の電池パック。

30

【請求項 6】

複数の前記非水電解質電池を具備し、前記非水電解質電池が、直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせる電気的に接続されている請求項 4 又は 5 に記載の電池パック。

【請求項 7】

請求項 4 ~ 6 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 8】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明の実施形態は、電極、非水電解質電池、電池パック及び車両に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

その中でも、電気自動車用電源に用いられるリチウムイオン非水電解質電池は、その用途から、エネルギー密度が高いこと、つまり単位質量或いは単位体積あたりの放電容量が

50

大きいことが要求される。そして、減速時の運動エネルギーを回生するために、瞬時に大きな電流が電池に入力された場合であっても、効率的に充電が可能であることが要求されている。さらに、始動時、急発進時、急加速時等には、逆に、大きな出力、つまり大電流を瞬時に放電可能であることが要求されている。即ち、電気自動車用電源としての二次電池には、大容量であることに加え、短時間における入出力特性が良好であることが望まれている。

【0004】

このリチウムイオン非水電解質電池の負極活物質としては、炭素系材料が多く用いられてきた。しかし、近年、炭素系材料と比較してLi吸蔵放出電位が高いスピネル型チタン酸リチウムが注目されている。このスピネル型チタン酸リチウムは、充放電反応に伴う体積変化がないため、サイクル特性に優れている。また、このスピネル型チタン酸リチウムは、炭素系材料を用いた場合と比較して、リチウムデンドライドの発生する可能性が低いことなどから高い安全性を有しており、また、セラミックスであることから熱暴走を起こしにくいという大きなメリットも有している。

【0005】

その一方で、負極活物質にスピネル型チタン酸リチウムを用いた非水電解質電池では、エネルギー密度が低いという問題があり、高容量が得られる負極材料が必要とされている。そこで、質量当たりの理論容量がスピネル型チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ より大きい、 Nb_2TiO_7 などのニオブチタン複合酸化物について研究が行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-62242号公報

【特許文献2】国際公開2008/143027号公報

【特許文献3】特表2014-534592号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本実施形態は上記事情に鑑みてなされ、容量及びレート特性に優れた電極、この電極を具備した非水電解質電池、この非水電解質電池を具備した電池パック、及びこの電池パックを具備した車両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】

【0008】

第1の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含む。複数の活物質粒子は、第1の活物質粒子と、第1の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第2の活物質粒子とを含む。第1の活物質粒子及び第2の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第1線分の中点と、第1の活物質粒子及び第2の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第2線分の中点とを結んだ線分を第3線分とした場合に、間隙は、以下の式(1)～(3)を満たす

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$$

$$0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$$

$$0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$$

ここで、aは、第3線分の長さの50%の位置で第3線分と交わり、且つ第1の活物質粒子と第2の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分Aの長さであり、bは、第3線分の長さの10%の位置で第3線分と交わり、且つ第1の活物質粒子と第2の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分Bの長さであり、cは、第3線分の長さの90%の位置で第3線分と交わり、且つ第1の活物質粒子と第2の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分Cの長さである。

【0009】

第2の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、第1の実施形態に係る電極を用いた負極と、正極と、非水電解質とを具備する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

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 の実施形態に係る非水電解質電池を具備する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 の結晶構造を示す模式図。

【 図 2 】図 1 の結晶構造を他の方向から示す模式図。

【 図 3 】第 1 の実施形態に係る電極が含んでいる粒子間の間隙の一例を示す平面図。

【 図 4 】図 3 に示す間隙におけるイオン伝導を概略的に示す平面図。

【 図 5 】参考例に係る間隙におけるイオン伝導を概略的に示す平面図。

【 図 6 】第 2 の実施形態に係る非水電解質電池の一例を示す断面図。

【 図 7 】図 6 の A 部の拡大断面図。

【 図 8 】第 2 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。

【 図 9 】図 8 の B 部の拡大断面図。

【 図 1 0 】第 3 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 1 1 】図 1 0 の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【 図 1 2 】具体例に係る二次電池の交流インピーダンス測定の結果を示すグラフ。

【 図 1 3 】具体例に係る二次電池の H P P C (Hybrid Pulse Power Characterization) 試験の結果を示すグラフ。

【 図 1 4 】実施例に係る負極の活物質含有層を拡大して示す走査型電子顕微鏡 (S E M ; Scanning Electron Microscope) 写真。

【 図 1 5 】比較例に係る負極の活物質含有層を拡大して示す S E M 写真。

【 図 1 6 】第 1 の実施形態に係る電極の活物質含有層を拡大して示す S E M 写真。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

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。

【 0 0 1 3 】

(第 1 の実施形態)

第 1 の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含む。複数の活物質粒子は、第 1 の活物質粒子と、第 1 の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第 2 の活物質粒子とを含む。第 1 の活物質粒子及び第 2 の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第 1 線分の中点と、第 1 の活物質粒子及び第 2 の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第 2 線分の中点とを結んだ線分を第 3 線分とした場合に、間隙は、以下の式 (1) ~ (3) を満たす。

【 0 0 1 4 】

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$$

$$0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$$

$$0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$$

ここで、a は、第 3 線分の長さの 50 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 A の長さであり、b は、第 3 線分の長さの 10 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 B の長さであり、c は、第 3 線分の長さの 90 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 C の長さである。

【 0 0 1 5 】

本実施形態に係る電極は、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含んでおり、且つ、これら活物質粒子により形成される間隙が上記式 (1) ~ (3) を満たす。そ

10

20

30

40

50

れ故、容量及びレート特性に優れた電極を得ることができる。

【0016】

ニオブチタン複合酸化物の結晶構造は、特に限定されないが、ここでは一例として、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の結晶構造の例を説明する。

【0017】

図1は、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の一例である、ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 の結晶構造を示す模式図である。図2は、図1の結晶構造を他の方向から観察した場合を示す模式図である。

【0018】

図1に示すように、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 の結晶構造は、金属イオン101と酸化物イオン102とが骨格構造部分103を構成している。金属イオン101の位置には、NbイオンとTiイオンとがNb:Ti=2:1の比でランダムに配置されている。この骨格構造部分103が三次元的に交互に配置されることで、骨格構造部分103同士の間には空隙部分104が存在する。この空隙部分104が、リチウムイオンのホストとなる。この空隙部分104は、図1に示すように、結晶構造全体に対して大きな部分を占めることができる。加えて、この空隙部分104は、リチウムイオンが挿入されても安定的に構造を保つことができる。

【0019】

図1において、領域105及び領域106は、[100]方向と[010]方向とに2次元的なチャンネルを有する部分である。それぞれ図2に示すように、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の結晶構造には、[001]方向に空隙部分107が存在する。この空隙部分107は、リチウムイオンの導電に有利なトンネル構造を有しており、領域105と領域106とを繋ぐ[001]方向の導電経路となる。この導電経路が存在することによって、リチウムイオンは領域105と領域106とを行き来することが可能となる。

【0020】

このように、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 の結晶構造は、リチウムイオンの等価的な挿入空間が大きく且つ構造的に安定であり、さらに、リチウムイオンの拡散が速い2次元的なチャンネルを有する領域とそれらを繋ぐ[001]方向の導電経路が存在する。それにより、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 の結晶構造では、挿入空間へのリチウムイオンの挿入脱離性が向上すると共に、リチウムイオンの挿入脱離空間が実効的に増加する。これにより、高い容量と高いレート性能とを提供することが可能である。

【0021】

さらに、上記の結晶構造は、リチウムイオンが空隙部分104に挿入されたとき、骨格103を構成する金属イオン101が3価に還元され、これによって結晶の電気的中性が保たれる。単斜晶型ニオブチタン複合酸化物は、Tiイオンが4価から3価へ還元されるだけでなく、Nbイオンが5価から3価へと還元される。即ち、活物質重量あたりの還元価数が大きい。それ故、多くのリチウムイオンが挿入されても結晶の電気的中性を保つことが可能である。このため、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物は、4価カチオンだけを含む酸化チタンのような化合物に比べて、エネルギー密度が高い。具体的には、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の理論容量は387mAh/g程度であり、これはスピネル構造を有するチタン酸化物の2倍以上の値である。

【0022】

また、ニオブチタン複合酸化物は、1.5V(対Li/Li⁺)程度のリチウム吸蔵電位を有する。それ故、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を含む活物質を用いることにより、安定した繰り返し急速充放電が可能な電池を提供することが可能である。

【0023】

以上のように、本実施形態に係る電極が含まれている活物質粒子が、例えば単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を含んでいると、容量及びレート特性に優れた電極を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

次に、本実施形態に係る電極が含まれている活物質粒子間の間隙について、図 3 ~ 図 5 を参照しながら説明する。図 3 は、本実施形態に係る電極が含まれている活物質粒子間の間隙の一例を示す平面図である。図 4 は、図 3 に示す間隙におけるイオン伝導を概略的に示す平面図である。図 5 は、参考例に係る間隙におけるイオン伝導を概略的に示す平面図である。

【 0 0 2 5 】

図 3 には、第 1 の活物質粒子 P 1 (粒子 P 1) と、これに隣り合った第 2 の活物質粒子 P 2 (粒子 P 2) とが、間隙 G を形成している様子を描いている。粒子 P 1 及び粒子 P 2 は三次元の空間に存在しているが、図 3 では、説明を簡便にするために平面図を描いている。図 3 に示しているように、粒子 P 1 及び粒子 P 2 は、ある程度の距離を空けて隣り合っている。粒子 P 1 の表面の一部と、粒子 P 2 の表面の一部とは、互いに対面しており、これらに囲まれた空間を間隙 G とする。

【 0 0 2 6 】

線分 M は、粒子 P 1 と接する線分であり且つ粒子 P 2 と接する線分である。この線分 M の長さを m とすると、長さ m は、線分 M が粒子 P 1 と接している点 P 1 M から、線分 M が粒子 P 2 と接している点 P 2 M までの長さとして表すことができる。線分 N は、粒子 P 1 と接する線分であり且つ粒子 P 2 と接する他の線分である。この線分 N の長さを n とすると、長さ n は、線分 N が粒子 P 1 と接している点 P 1 N から、線分 N が粒子 P 2 と接している点 P 2 N までの長さとして表すことができる。線分 M 及び線分 N は、いずれも上記間隙 G を横切らない線分である。

【 0 0 2 7 】

ここで、粒子 P 1 及び粒子 P 2 がある程度の距離を空けて隣り合っていることを示すために、更に以下の定義を与える。まず、線分 M の中点 M M と線分 N の中点 N M とを結んだ線分を、線分 H とし、その長さを h とする。次に、この線分 H の長さの 5 0 % の位置で線分 H と交わり、且つ粒子 P 1 と粒子 P 2 とを最短距離で結ぶ線分を A とし、この線分 A の長さを a とする。また、線分 H の長さの 1 0 % の位置で線分 H と交わり、且つ粒子 P 1 と粒子 P 2 とを最短距離で結ぶ線分を B とし、この線分 B の長さを b とする。また、線分 H の長さの 9 0 % の位置で線分 H と交わり、且つ粒子 P 1 と粒子 P 2 とを最短距離で結ぶ線分を C とし、この線分 C の長さを c とする。

【 0 0 2 8 】

線分 H の始点 (線分 H の長さの 0 % の位置) を線分 M の中点 M M とし、線分 H の終点 (線分 H の長さの 1 0 0 % の位置) を線分 N の中点 N M と仮定すると、線分 H の長さの 1 0 % の位置を決定することができる。線分 H の長さの 5 0 % の位置、及び線分 H の長さの 9 0 % の位置も、これと同様に決定することができる。

【 0 0 2 9 】

線分 H と線分 A とが形成する角度は、線分 A が線分 H の長さの 5 0 % の位置を通過している限り、特に制限はない。線分 H と線分 A とが形成する角度は、9 0 ° であってもよい。線分 H と線分 B とが形成する角度は、線分 B が線分 H の長さの 1 0 % の位置を通過している限り、特に制限はない。線分 H と線分 B とが形成する角度は、9 0 ° であってもよい。線分 H と線分 C とが形成する角度は、線分 C が線分 H の長さの 9 0 % の位置を通過している限り、特に制限はない。線分 H と線分 C とが形成する角度は、9 0 ° であってもよい。

【 0 0 3 0 】

本実施形態において、粒子 P 1 と粒子 P 2 とによって形成されている間隙は、線分 A の長さ a と、線分 B の長さ b と、線分 C の長さ c とが、以下の式 (1) ~ (3) を満たすような空間である。

【 0 0 3 1 】

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$$

$$0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$$

10

20

30

40

50

$$0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$$

比 a/b が式 (1) を満たしている場合、線分 A の長さと線分 B の長さとが過度に異なっていない。また、比 a/c が式 (2) を満たしている場合、線分 A の長さと線分 C の長さとが過度に異なっていない。また、比 b/c が式 (3) を満たしている場合、線分 B の長さと線分 C の長さとが過度に異なっていない。

【0032】

即ち、比 a/b 、比 a/c 及び比 b/c が上記 (1) ~ (3) を満たしていると、粒子 P1 の表面のうち、粒子 P2 と対面している或る位置から粒子 P2 までの距離と、粒子 P1 の表面のうち、粒子 P2 と対面している他の位置から粒子 P2 までの距離とが同程度である可能性が高い。この場合、図 4 に示すように、粒子 P2 から粒子 P1 へのイオン導電パスの方向 Y が比較的揃っているため、イオンの拡散距離 Z が短い。それ故、本実施形態に係る電極は、容量及びレート特性に優れている。

10

【0033】

比較のために、図 5 では、上記 (1) ~ (3) を満たしていない間隙におけるイオン伝導を示している。この場合、粒子 P2 から粒子 P1 へのイオン導電パスの方向 Y が、一方向に揃っていない部分があるため、イオンの拡散距離 Z が、図 4 の場合と比較して長い部分が存在している。

【0034】

粒子 P1 の粒子径は、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、好ましくは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内にある。粒子 P2 の粒子径は、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、好ましくは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内にある。活物質粒子の粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあると、抵抗が小さくなるため、レート特性に優れた電極が得られる。

20

【0035】

続いて、本実施形態に係る電極をより詳細に説明する。

【0036】

本実施形態に係る電極は、集電体を具備していてもよい。集電体は、 $1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ よりも貴である電位範囲において電気化学的に安定な材料から形成されることが望ましい。このような材料の例には、アルミニウム、及びアルミニウムと、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 及び Si よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素とを含むアルミニウム合金が含まれる。

30

【0037】

集電体の厚さは、例えば $20 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム箔の純度は 99 質量% 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 質量% 以下にすることが好ましい。

【0038】

電極は、集電体上に形成された活物質含有層を具備していてもよい。活物質含有層は、集電体の片面に担持されていてもよく、両面に担持されていてもよい。また、集電体は、活物質含有層を担持していない部分を含んでいてもよい。この部分は、例えば、電極タブとして働くことができる。

40

【0039】

活物質含有層は、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含んでいる。活物質含有層は、他の活物質を含んでいてもよく、活物質以外の材料を含んでいてもよい。活物質以外の材料としては、例えば、導電剤及び結着剤を挙げることができる。

【0040】

ニオブチタン複合酸化物としては、 Nb_2TiO_7 、 $\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ 、 $\text{Nb}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Nb}_{24}\text{TiO}_{62}$ 、 $\text{Nb}_{14}\text{TiO}_{37}$ 、及び $\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ などが挙げられる。ニオブチタン複合酸化物は、Nb 及び / 又は Ti の少なくとも一部が異種元素に置換された置換ニオブ

50

チタン複合酸化物であってもよい。置換元素の例は、V、Cr、Mo、Ta、Zr、Mn、Fe、Mg、B、Pb及びAlなどである。置換ニオブチタン複合酸化物は、1種類の置換元素を含んでいてもよく、2種類以上の置換元素を含んでいてもよい。活物質粒子は、1種類のニオブチタン複合酸化物を含んでいてもよく、複数種類のニオブチタン複合酸化物を含んでいてもよい。ニオブチタン複合酸化物は、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 を含んでいることが好ましい。この場合、上述したように、容量及びレート特性に優れた電極を得ることができる。

【0041】

他の活物質としては、例えば、チタン酸化物を使用できる。チタン酸化物としては、リチウムを吸蔵放出可能なものであれば特に限定されるものではないが、例えば、スピネル型チタン酸リチウム、ラムスデライト型チタン酸リチウム、チタン含有金属複合酸化物、酸化ニオブ及びその複合酸化物、単斜晶系の結晶構造を有する二酸化チタン($\text{TiO}_2(\text{B})$)、並びにアナターゼ型二酸化チタンなどを用いることができる。

10

【0042】

スピネル型チタン酸リチウムとしては、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は充放電反応により $-1 \leq x \leq 3$ の範囲で変化する)などが挙げられる。ラムスデライト型チタン酸リチウムとしては、 $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (y は充放電反応により $-1 \leq y \leq 3$ の範囲で変化する)などが挙げられる。 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 及びアナターゼ型二酸化チタンとしては、 $\text{Li}_{1+z}\text{TiO}_2$ (z は充放電反応により $-1 \leq z \leq 0$ の範囲で変化する)などが挙げられる。

20

【0043】

チタン含有金属複合酸化物としては、TiとP、V、Sn、Cu、Ni及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とを含有する金属複合酸化物などが挙げられる。TiとP、V、Sn、Cu、Ni及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MeO}$ (MeはCu、Ni及びFeよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素)などを挙げることができる。

【0044】

このような金属複合酸化物は、結晶性が低く、結晶相とアモルファス相とが共存しているか、又は、アモルファス相が単独で存在しているミクロ構造であることが好ましい。ミクロ構造であることにより、サイクル性能を更に向上させることができる。

30

【0045】

導電剤は、集電性能を高め、また、活物質と集電体との接触抵抗を抑える作用を有する。導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブのような炭素質物が含まれる。導電剤としては、これらの炭素質物を単独で用いてもよく、複数の炭素質物を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

結着剤は、活物質、導電剤及び集電体を結着させる作用を有する。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、及びフッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂又はその共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。結着剤としては、これらの結着剤を単独で使用してもよく、複数の結着剤を組み合わせて使用してもよい。

40

【0047】

活物質、導電剤及び結着剤は、それぞれ70質量%以上96質量%以下、2質量%以上28質量%以下、及び2質量%以上28質量%以下の割合で配合することが好ましい。導電剤は、2質量%以上の量にすることにより上述した効果を発揮することができる。高容量化の観点から、導電剤及び結着剤は、それぞれ28質量%以下の量であることが好ましい。

【0048】

本実施形態に係る電極は、例えば、以下のように製造することができる。

まず、以下の手順でニオブチタン複合酸化物を含む活物質を作製する。始めに、出発原

50

料として、Ti、Nb及びZrを任意に含む酸化物又は塩を用意する。一例として、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を合成する場合には、出発原料として、例えば二酸化チタン又は五酸化ニオブといった酸化物を用いることが出来る。出発原料として用いる塩は、水酸化物塩、炭酸塩及び硝酸塩といった比較的低温で分解して酸化物を生じる塩であることが好ましく、水酸化ニオブ、水酸化ジルコニウム等が適当である。

【0049】

次に、得られた混合物を粉砕し、できるだけ均一な混合物を得る。次いで、得られた混合物を焼成する。焼成は、例えば、900 ~ 1400 の温度範囲で、延べ1 ~ 100時間に亘って行う。

【0050】

以上の工程により、活物質としてのニオブチタン複合酸化物を得ることができる。なお、出発原料として、炭酸リチウムのようなリチウムを含む化合物を用いることにより、リチウムを含む複合酸化物を合成することもできる。

【0051】

続いて、上で合成した活物質、導電剤及び結着剤を用意する。これらを適当な溶媒に懸濁させ、この懸濁液をアルミニウム箔などの集電体の片面又は両面に塗布、乾燥する。懸濁液を乾燥させた後の集電体をプレスすることにより、電極を作製する。得られる電極は、例えば、帯状の電極である。必要に応じて、プレス前又はプレス後に、電極の裁断を行ってもよい。

【0052】

得られた電極を、例えば負極として用いて、更に公知の方法で作製した正極及び非水電解質を用いて非水電解質電池を作製する。得られた電池に対して、例えば、-30 ~ 20 の環境下で初充電を行う。この初充電は、好ましくは-20 ~ 0 の環境下で、更に好ましくは-15 ~ 5 の環境下で行う。この初充電は、例えば0.1C ~ 5C、好ましくは0.2C ~ 1Cの定電流定電圧モードの充電であり、例えば5時間 ~ 10時間に亘って行う。カットオフ電位は、例えば2.85Vとする。この初充電を行うと、活物質粒子に負荷が掛かるため、活物質粒子が割れる。その結果、本実施形態に係る間隙を有した電極を得ることができる。また、この初充電を大電流で行うと、活物質粒子が割れやすくなるため、容量及びレート特性により優れた電極を得ることができる。なお、この電極を含んだ電池は、初充電後に必要に応じて、初回放電及びエージング等を行った後、実際に使用される。

【0053】

活物質粒子が割れる原因は定かではないが、この活物質粒子の粒子内における組成の不均一性に起因している可能性がある。例えば、上で説明したように、固相反応によりニオブチタン複合酸化物を含む活物質を作製する場合、原料として用意したNb源となる化合物と、Ti源となる化合物とで粒子径が異なる。粒子径が異なるこれら原料を混合して焼成すると、生成される固体内におけるNb又はTiの拡散が遅くなる部分が存在する。即ち、これら原料が均一に反応せず、例えばNbリッチ相が生成する。この結果、生成される活物質粒子には、目的組成とは異なる異相の部分及び欠陥が存在する。異相としては、例えばNb₂TiO₇を作製する際には、Nb₁₀Ti₂O₂₉、Nb₁₄TiO₃₇、Nb₂₄TiO₆₂などが生成されうる。

【0054】

本発明者らの研究によれば、結晶学的な劈開面は存在しないが、活物質粒子が割れる方向は、概ね[010]方向、即ちLi挿入により伸びるC軸に垂直な方向であることが分かっている。このことが、上述したように、異相又は欠陥の存在が起点となって割れを生じていた可能性を示唆している。本実施形態に係る電極が含む活物質粒子は、異相の部分及び欠陥が起点となって割れた活物質粒子を含んでいてもよい。

【0055】

図16は、本実施形態に係る電極の活物質含有層を拡大して示すSEM写真である。SEMによる具体的な観察方法は後述する。このSEM写真において、割れた活物質粒子の

10

20

30

40

50

数を概算する方法を説明する。

【 0 0 5 6 】

まず、図 1 6 に示す S E M 像では、粒度分布において二次粒子径が $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあるニオブチタン複合酸化物粒子が約 9 7 % の数で存在していると仮定する。更に、この S E M 像で観察している面内に存在しているニオブチタン複合酸化物粒子の平均二次粒子径は約 $8 \mu\text{m}$ であると仮定する。従って、この S E M 像で観察している面内に存在しているニオブチタン複合酸化物粒子の数は、以下のように計算できる。

$$900 \mu\text{m}^2 / 8 \mu\text{m} \times 97 / 100 = 110 \text{ (個)}$$

そして、図 1 6 に示す S E M 像では、円で囲んだ 1 4 個の活物質粒子 5 0 が割れていると見なすことができる。そうすると、1 1 0 個の活物質粒子のうち、1 4 個が割れており、これら 1 4 個の割れた粒子 (1 4 個の粒子の対) が上述した式 (1) ~ (3) を満たしている。

10

【 0 0 5 7 】

つまり、 $14 / 110 \times 100 = 12.7\%$ という計算から、図 1 6 に示す S E M 像では、観察している面内に存在しているニオブチタン複合酸化物粒子のうち、約 1 2 . 7 % の割合の活物質粒子が、上記式 (1) ~ (3) を満たしていると算出することができる。

【 0 0 5 8 】

活物質含有層を S E M で観察した場合に、 $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の面内に存在している活物質粒子の総数に対して、例えば、0 . 1 % ~ 9 5 % の割合の活物質粒子が割れた粒子であってもよい。或いは、1 0 % ~ 2 0 % の割合の活物質粒子が割れた粒子であってもよい。

20

【 0 0 5 9 】

次に、本実施形態に係る電極についての各パラメータの測定方法を説明する。

【 0 0 6 0 】

< 電池の分解方法 >

本実施形態の電極が電池に組み込まれている場合、例えば以下のようにして取り出すことができる。まず、電池を放電状態にする。例えば、電池を 2 5 環境において 0 . 1 C 電流で定格終止電圧まで放電させることで、電池を放電状態にすることができる。次に、放電状態の電池を解体し、電極 (例えば負極) を取り出す。取り出した電極を例えばメチルエチルカーボネートで洗浄する。かくして、測定対象たる電極が得られる。

30

【 0 0 6 1 】

< 電極の構造の確認 >

電極の構造は、例えば、走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察により電極断面を観察することによって確認することができる。

測定装置としては、例えば、株式会社日立ハイテクノロジーズ 電界放出形走査電子顕微鏡 S U 8 0 2 0 を使用することができる。測定条件は、照射電圧 3 K V 、焦点距離 1 0 . 1 m m 、倍率 2 0 0 0 0 倍とする。

【 0 0 6 2 】

< 一次粒子径の測定方法 >

活物質の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察によって確認できる。測定には、レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津 S A L D - 3 0 0) を用いる。典型的な視野から抽出される典型的な粒子 1 0 個の平均を求め、平均一次粒子径を決定する。

40

【 0 0 6 3 】

< 二次粒子径の測定方法 >

二次粒子の平均粒子径の測定方法は、以下の通りである。レーザー回折式分布測定装置 (島津 S A L D - 3 0 0) を用い、まず、ピーカーに試料を約 0 . 1 g と界面活性剤と 1 ~ 2 m L の蒸留水を添加して十分に攪拌する。その後、この溶液を攪拌水槽に注入し、2 秒間隔で 6 4 回光度分布を測定し、粒度分布データを解析する。

【 0 0 6 4 】

第 1 の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、ニオブチタン複合酸化物を

50

含む複数の活物質粒子を含む。複数の活物質粒子は、第 1 の活物質粒子と、第 1 の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第 2 の活物質粒子とを含む。第 1 の活物質粒子及び第 2 の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第 1 線分の中点と、第 1 の活物質粒子及び第 2 の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第 2 線分の中点とを結んだ線分を第 3 線分とした場合に、間隙は、以下の式 (1) ~ (3) を満たす。

【 0 0 6 5 】

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$$

$$0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$$

$$0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$$

ここで、a は、第 3 線分の長さの 50 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 A の長さであり、b は、第 3 線分の長さの 10 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 B の長さであり、c は、第 3 線分の長さの 90 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 C の長さである。

【 0 0 6 6 】

この電極が含んでいる活物質粒子は、ニオブチタン複合酸化物を含み且つ隣り合う粒子間のイオン拡散距離が短いため、容量及びレート特性に優れた非水電解質電池を実現することができる。

【 0 0 6 7 】

(第 2 の実施形態)

第 2 の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、第 1 の実施形態に係る電極を用いた負極と、非水電解質とを具備する。非水電解質電池は、セパレータ、外装材、正極端子及び負極端子を更に具備していてもよい。

【 0 0 6 8 】

正極及び負極は、間にセパレータを介在させて、電極群を構成することができる。非水電解質は、電極群に保持されることができる。外装材は、電極群及び非水電解質を収容することができる。正極端子は、正極に電氣的に接続することができる。負極端子は、負極に電氣的に接続することができる。

【 0 0 6 9 】

以下、正極、負極、非水電解質、セパレータ、外装材、正極端子及び負極端子について詳細に説明する。

【 0 0 7 0 】

1) 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の片面又は両面に担持され、活物質粒子、導電剤及び結着剤を含む正極活物質含有層とを含んでいる。

【 0 0 7 1 】

正極集電体は、アルミニウム箔、又は Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu 及び Si から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箔であることが好ましい。アルミニウム箔及びアルミニウム合金箔の厚さは、例えば 20 μm 以下であり、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 質量 % 以上であることが好ましい。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 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

正極活物質としては、種々の酸化物、硫化物、ポリマー等を使用することができる。例えば、リチウムを含有した二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、及び酸化ニッケル、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)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)、スピネル型リチウムマ

10

20

30

40

50

ンガンニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物 (Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 など)、硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5) などが挙げられる。また、正極活物質としては、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、硫黄 (S)、フッ化カーボンなどの有機材料及び無機材料も挙げられる。これらの正極活物質は、1種類で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0073】

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

10

【0074】

また、正極活物質には、組成が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (但し、モル比 a 、 b 、 c 及び d は以下の範囲内にある： $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 0.5$ 、 $0 < d < 0.5$) で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いることが可能である。

20

【0075】

後述する常温溶融塩を含む非水電解質を用いる際には、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ 、リチウムマンガン複合酸化物、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を用いることが、サイクル寿命の観点から好ましい。これは、正極活物質と常温溶融塩との反応性が小さくなるためである。

【0076】

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、必要に応じて配合される。導電剤の例には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛及び/又はコークスなどの炭素質物が含まれる。導電剤としては、これらの炭素質物を単独で用いてもよく、複数の炭素質物を組み合わせて用いてもよい。

30

【0077】

結着剤は、活物質、導電剤及び集電体を結着させる作用を有する。結着剤としては、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)、セルロース系部材、例えばカルボキシルメチルセルロースナトリウム (CMC)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂又はその共重合体、ポリアクリル酸及びポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1つを用いることができるが、これらに限定されない。

【0078】

正極活物質粒子と導電剤と結着剤との配合比は、正極活物質粒子 80 ~ 95 質量%、導電剤 3 ~ 18 質量%、結着剤 2 ~ 17 質量% の範囲内にすることが好ましい。

40

【0079】

2) 負極

負極としては、第1の実施形態の説明において述べたものを用いることができる。

【0080】

3) 非水電解質

非水電解質は、例えば、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、又は、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質であってよい。非水電解質は、添加剤を含んでもよい。

【0081】

液状非水電解質は、電解質を 0.5 モル/L 以上 2.5 モル/L 以下の濃度で有機溶媒

50

に溶解することが好ましい。

【0082】

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)、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、または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。

【0083】

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、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、単独又は混合溶媒の形態で用いることができる。

【0084】

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) が含まれる。

【0085】

或いは、非水電解質は、リチウム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、無機固体電解質等を用いてもよい。

【0086】

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

【0087】

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。

【0088】

無機固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する固体物質である。

【0089】

4) セパレータ

セパレータは、正極と負極との間に配置される。

セパレータは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、セルロース及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、多孔質フィルム又は合成樹脂製不織布を使用することができる。或いは、多孔質フィルムに無機化合物を塗布したセパレータを使用することができる。

【0090】

5) 外装材

外装材としては、例えば、ラミネートフィルム又は金属製容器が用いることができる。

【0091】

外装材の形状は、扁平型 (薄型)、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型及び積層型等が挙げられる。外装材は、電池寸法に応じた大きさを有していてもよい。外装材は、例えば、携帯用電子機器等に積載される小型電池、二輪乃至四輪の自動車等の車両に積載される大型電池に使用される寸法を有している。

10

20

30

40

50

【0092】

ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を介在させた多層フィルムが用いられる。ラミネートフィルムの厚さは、0.2 mm以下であることが好ましい。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（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等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材の形状に成形することができる。

【0093】

金属製容器は、厚さ0.5 mm以下であることが好ましく、厚さ0.2 mm以下であることがより好ましい。

10

【0094】

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形成される。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含むことが好ましい。合金中に鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は100 ppm以下にすることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させることができる。

【0095】

6) 正極端子

正極端子は、例えば、リチウムに対する電位が3 V ~ 4.5 V (vs Li/Li⁺) の範囲内にある電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料が好ましい。

20

【0096】

7) 負極端子

負極端子は、例えば、リチウムに対する電位が0.4 V ~ 3 V (vs Li/Li⁺) の範囲内にある電氣的安定性と導電性とを備える材料から形成することができる。具体的には、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si等の元素を含むアルミニウム合金、アルミニウムが挙げられる。接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料が好ましい。

30

【0097】

次に、図面を参照しながら、本実施形態に係る非水電解質電池の幾つかの例を説明する。

【0098】

まず、図6及び図7を参照しながら、本実施形態に係る非水電解質電池の一例である、扁平型非水電解質電池について説明する。

【0099】

図6は、本実施形態に係る扁平型非水電解質電池の一例を示す断面模式図である。図7は、図6のA部の拡大断面図である。

【0100】

図6及び図7に示す非水電解質電池10は、扁平状の捲回電極群1を具備する。

40

【0101】

扁平状の捲回電極群1は、図7に示すように、負極3、セパレータ4及び正極5を備える。セパレータ4は、負極3と正極5との間に介在している。このような扁平状の捲回電極群1は、負極3、セパレータ4及び正極5を積層して形成した積層物を、図7に示すように負極3を外側にして渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成できる。この積層物は、負極3と正極5との間にセパレータ4が介在するように積層されている。

【0102】

負極3は、負極集電体3aと負極活物質含有層3bとを含む。最外殻の負極3は、図7に示すように負極集電体3aの内面側の片面のみに負極活物質含有層3bを形成した構成

50

を有する。その他の負極 3 は、負極集電体 3 a の両面に負極活物質含有層 3 b が形成されている。

【0103】

正極 5 は、正極集電体 5 a の両面に正極活物質含有層 5 b が形成されている。

【0104】

図 6 及び図 7 に示すように、捲回電極群 1 の外周端近傍において、負極端子 6 が最外殻の負極 3 の負極集電体 3 a に接続され、正極端子 7 が内側の正極 5 の正極集電体 5 a に接続されている。

【0105】

捲回型電極群 1 は、2 枚の樹脂層の間に金属層が介在したラミネートフィルムからなる袋状容器 2 内に収納されている。

10

【0106】

負極端子 6 及び正極端子 7 は、袋状容器 2 の開口部から外部に延出されている。例えば液状非水電解質は、袋状容器 2 の開口部から注入されて、袋状容器 2 内に収納されている。

【0107】

袋状容器 2 の開口部を負極端子 6 及び正極端子 7 を挟んでヒートシールすることにより、捲回電極群 1 及び液状非水電解質が完全密封されている。

【0108】

次に、図 8 及び図 9 を参照しながら、本実施形態に係る非水電解質電池の他の例について説明する。

20

【0109】

図 8 は、本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切欠斜視図である。

図 9 は、図 8 の B 部の断面模式図である。

【0110】

図 8 及び図 9 に示す非水電解質電池 10 は、積層型電極群 11 を具備する。図 8 に示すように、積層型電極群 11 は、2 枚の樹脂フィルムの間に金属層を介在したラミネートフィルムからなる外装材 12 内に収納されている。図 9 に示すように、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する。正極 13 は複数枚存在し、それぞれが正極集電体 13 a と、正極集電体 13 a の両面に担持された正極活物質含有層 13 b とを備える。負極 14 は複数枚存在し、それぞれが負極集電体 14 a と、負極集電体 14 a の両面に担持された負極活物質含有層 14 b とを備える。各負極 14 の負極集電体 14 a は、一辺が負極 14 から突出している。突出した負極集電体 14 a 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、外装材 12 から外部に引き出されている。また、図示していないが、正極 13 の正極集電体 13 a は、負極集電体 14 a の突出辺と反対側に位置する辺が正極 13 から突出している。こちらも図示していないが、正極 13 から突出した正極集電体 13 a 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、外装材 12 の辺から外部に引き出されている。

30

【0111】

第 2 の実施形態に係る非水電解質電池は、第 1 の実施形態に係る電極を含んでいる。それ故、容量及びレート特性に優れた非水電解質電池を得ることができる。

40

【0112】

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態によれば、電池パックが提供される。この電池パックは、第 2 の実施形態に係る非水電解質電池を備える。

【0113】

本実施形態に係る電池パックは、1 個の非水電解質電池を備えてもよく、複数個の非水電解質電池を備えてもよい。電池パックに含まれ得る複数の非水電解質電池は、電氣的に直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせで接続されることができる。複数の非水電解

50

質電池は、電氣的に接続されて組電池を構成することもできる。電池パックは、複数の組電池を含んでいてもよい。

【0114】

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ものである。また、電池パックを電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することができる。

【0115】

また、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、非水電解質電池からの電流を外部に出力するため、及び非水電解質電池に電流を入力するためのものである。言い換えれば、電池パックを電源として使用する際、電流が通電用の外部端子を通して外部に供給される。また、電池パックを充電する際、充電電流（自動車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。

【0116】

次に、本実施形態に係る電池パックの一例を、図面を参照しながら説明する。

【0117】

図10は、本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11は、図10に示す電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【0118】

図10及び図11に示す電池パック20は、図6及び図7に示した構造を有する複数の扁平型単電池21を含む。

【0119】

複数の単電池21は、外部に延出した負極端子6及び正極端子7が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ22で締結されており、それにより組電池23を構成している。これらの単電池21は、図11に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【0120】

プリント配線基板24が、複数の単電池21の負極端子6及び正極端子7が延出している側面に対向して配置されている。プリント配線基板24には、図11に示すサーミスタ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。プリント配線基板24の組電池23と対向する面には、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。

【0121】

組電池23の最下層に位置する単電池21の正極端子7に正極側リード28が接続されており、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。組電池23の最上層に位置する単電池21の負極端子6に負極側リード30が接続されており、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をそれぞれ通して保護回路26に接続されている。

【0122】

サーミスタ25は、単電池21の各々の温度を検出し、その検出信号を保護回路26に送信する。保護回路26は、所定の条件で保護回路26と外部機器への通電用端子27との間のプラス側配線34a及びマイナス側配線34bを遮断することができる。所定の条件の例は、サーミスタ25から、単電池21の温度が所定温度以上であるとの信号を受信したときである。また、所定の条件の他の例は、単電池21の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単電池21又は組電池23について行われる。個々の単電池21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21に挿入する。図10及び図11の電池パックでは、単電池21それぞれに電圧検

10

20

30

40

50

出のための配線 3 5 が接続されており、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。

【 0 1 2 3 】

組電池 2 3 の四側面のうち、正極端子 7 及び負極端子 6 が突出している側面を除く三側面には、ゴム又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。

【 0 1 2 4 】

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 内に収納されている。上記保護シート 3 6 は、収納容器 3 7 の長辺方向の両方の内側面と、短辺方向の内側面とに配置されている。保護シート 3 6 が配置されている、収納容器 3 7 の短辺方向の内側面と対向する反対側の内側面に、プリント配線基板 2 4 が配置されている。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している。蓋 3 8 は、収納容器 3 7 の上面に取り付けられている。

【 0 1 2 5 】

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 2 3 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。

【 0 1 2 6 】

図 1 0 及び図 1 1 に示した電池パック 2 0 は複数の単電池 2 1 を直列接続した形態を有するが、電池パック 2 0 は、電池容量を増大させるために、複数の単電池 2 1 を並列に接続してもよい。或いは、電池パック 2 0 は、直列接続と並列接続とを組合せて接続された複数の単電池 2 1 を備えてもよい。電池パック 2 0 同士を、更に電氣的に直列又は並列に接続することもできる。

【 0 1 2 7 】

また、図 1 0 及び図 1 1 に示した電池パック 2 0 は複数の単電池 2 1 を備えているが、電池パック 2 0 は、1 つの単電池 2 1 を備えるものでもよい。

【 0 1 2 8 】

また、電池パックの実施形態は用途により適宜変更される。本実施形態に係る電池パックは、大電流を取り出したときに寿命特性が優れていることが要求される用途に好適に用いられる。具体的には、例えば、デジタルカメラの電源として、又は、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、アシスト自転車の車両の車載用電池として用いられる。特に、車載用電池として好適に用いられる。

【 0 1 2 9 】

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

【 0 1 3 0 】

第 3 の実施形態に係る電池パックは、第 2 の実施形態の非水電解質電池を備えている。それ故、容量及びレート特性に優れた電池パックを得ることができる。

【 0 1 3 1 】

[実施例]

以下に例を挙げ、実施形態をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を超えない限り実施形態は以下に掲載される実施例に限定されるものではない。

【 0 1 3 2 】

(実施例 1)

< 正極の作製 >

正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) を 90 重量%と、導電剤としてアセチレンブラック 5 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%とを、N-メチルピロリドン (NMP) に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、電極密度が 3.2 g/cm^3 の正極を作製した。

【0133】

< 負極の作製 >

以下の手順でニオブチタン複合酸化物を含む活物質を作製した。始めに、出発原料として、酸化ニオブ Nb_2O_5 と酸化チタン TiO_2 を用意した。これらの粉末を、2 : 1 のモル比で混合し、混合物を調製した。得られた混合物をメノウ製ボッドに入れ、更にエタノールとメノウ製ビーズとを加えて、湿式ビーズミルによる粉碎に供した。粉碎された混合物を、1000 で12時間に亘って焼成した。こうして、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物 (Nb_2TiO_7) を得た。

【0134】

負極活物質として、上記単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を84重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを8重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を8重量%とを、N-メチルピロリドン (NMP) に加えて混合してスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ12 μm のアルミニウム箔からなる集電体の片面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、電極密度が2.6 g/cm^3 の負極を作製した。

10

【0135】

< 非水電解質の調製 >

プロピレンカーボネート (PC) 及びジエチルカーボネート (DEC) を1 : 1 の体積比率で混合して混合溶媒とした。この混合溶媒に電解質である LiPF_6 を1M溶解することにより非水電解質を調製した。

20

【0136】

< 二次電池の製造 >

電極群を収納したラミネートフィルムのパック内に非水電解質を注入した。その後、パックをヒートシールにより完全密閉し、ラミネート型非水電解質二次電池を製造した。

【0137】

< 初回充放電 >

製造したラミネート型非水電解質二次電池に対して、-10 の環境下において、充放電を施した。カットオフ電位は2.85V - 1.5Vとした。充電は、1Cの定電流定電圧モードで3時間に亘って行い、放電は、0.2Cの定電流モードで行った。こうして、実施例1に係る二次電池を得た。

30

【0138】

(比較例 1)

初回充放電時の温度を、25 の環境に変更したことを除いて、実施例1に記載したのと同様の方法で二次電池を作製した。

【0139】

< 交流インピーダンス測定 >

実施例1及び比較例1で製造した二次電池について、以下の条件で交流インピーダンスを測定した。装置としては、ソーラートロン (Solartron) 社製 Solartron SI 1287を使用した。恒温槽としては、エスベック社製 ESPEC SU-641を使用し、温度は25 に設定した。周波数掃引範囲は1000kHz ~ 0.05Hzとし、交流印加電圧は10mVとした。

40

【0140】

この結果を図12に示す。図12は、実施例1と比較例1に係る二次電池の交流インピーダンス測定の結果を示す複素インピーダンスプロットである。図12から、実施例1に係る二次電池の方が、比較例1と比較して、粒界の抵抗が小さくなっていることがわかる。つまり、実施例1に係る二次電池の方が、レート特性に優れていることがわかる。

【0141】

< 入出力特性試験 >

入出力特性を調べるために、HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) 試験を行った。HPPC試験の条件を以下で説明する。なお、このHPPC試験は、米国エネルギー省、FreedomCAR動力補助ハイブリッド電気自動車用バッテリー試験マニ

50

ュアル（２００３年１０月）に基づいた試験である。

【０１４２】

２５ 環境下にて、２．８５Ｖ、定電流定電圧モードで１Ｃ充電を行った。この充電は、終止時間を３時間で行った。その後、充電状態（ＳＯＣ）を１０％下げて、２．５Ｃ、１０秒のパルス電流を流した。その後更にＳＯＣを１０％下げて、１０秒のパルス電流の印加を行った。このように、ＳＯＣを１０％ずつ下げていき、各ＳＯＣにおいて２．５Ｃ、１０秒のパルス電流を印加した。そして、０ＣＶとパルス時の電圧差から、１０秒出力及び１０秒抵抗を算出した。この結果を図１３に示す。

【０１４３】

図１３中、各点を白抜きで示している線が充電特性を示しており、各点を塗りつぶして示している線が出力特性を示している。また、各点を四角形で示している線が実施例１に係る二次電池の測定結果を示しており、各点を円形で示している線が比較例１に係る二次電池の測定結果を示している。

10

【０１４４】

図１３から、ＳＯＣがどのような値であっても、充電特性及び出力特性共に、実施例１に係る二次電池の方が優れていることがわかる。例えば、ＳＯＣ５０％における出力特性は、実施例１の方が比較例１と比較して１０％程度優れていることがわかる。

【０１４５】

< 電極構造の確認 >

実施例１及び比較例１で製造したそれぞれの二次電池から、以下の手順で負極を取り出した。まず、電池を２５ 環境において０．１Ｃ電流で定格終止電圧まで放電させることで、電池を放電状態にした。次に、放電状態の電池を解体し、負極を取り出した。取り出した負極をメチルエチルカーボネートで洗浄した。

20

【０１４６】

こうして取り出した負極を、ＳＥＭを用いて観察した。測定装置としては、株式会社日立ハイテクノロジーズ 電界放出形走査電子顕微鏡 ＳＵ８０２０を使用した。測定条件は、照射電圧３ＫＶ、焦点距離１０．１ｍｍ、倍率２００００倍とした。これらの結果を図１４及び図１５に示す。図１４は、実施例１に係る負極の一部を拡大して示すＳＥＭ写真である。図１５は、比較例１に係る負極の一部を拡大して示すＳＥＭ写真である。

【０１４７】

図１４に係るＳＥＭ像では、例えば、円５０で囲んだ２つの粒子間の間隙が、式（１）～（３）を満たしていることが分かる。図１４に係るＳＥＭ像において、例えば、左下の円５０で囲んだ粒子間の間隙は、 $a/b = 0.87$ であり、 $a/c = 0.91$ であり、 $b/c = 1.05$ であった。一方、図１５に係るＳＥＭ像では、式（１）～（３）を満たした粒子間の間隙が存在していないことが分かる。

30

【０１４８】

また、実施例１に係るＳＥＭ像（図１４）において、式（１）～（３）を満たす間隙を有する粒子の対を観察したところ、或る粒子の一次粒子径は３μｍであり、これと隣り合った他の粒子の一次粒子径は２μｍであった。これに対し、比較例１に係る活物質粒子の平均一次粒子径は、５μｍであった。

40

【０１４９】

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係る電極は、ニオブチタン複合酸化物を含む複数の活物質粒子を含む。複数の活物質粒子は、第１の活物質粒子と、第１の活物質粒子と間隙を挟んで位置した第２の活物質粒子とを含む。第１の活物質粒子及び第２の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第１線分の中点と、第１の活物質粒子及び第２の活物質粒子と接しており、且つ間隙を横切らない第２線分の中点とを結んだ線分を第３線分とした場合に、間隙は、以下の式（１）～（３）を満たす。 $0.8 \leq a/b \leq 1.2 \dots (1)$ $0.8 \leq a/c \leq 1.2 \dots (2)$ $0.8 \leq b/c \leq 1.2 \dots (3)$ ここで、 a は、第３線分の長さの５０％の位置で第３線分と交わり、且つ第１の活物質粒子と第２の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分Ａの長さであり、 b は、第３線分の長

50

さの 10 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 B の長さであり、c は、第 3 線分の長さの 90 % の位置で第 3 線分と交わり、且つ第 1 の活物質粒子と第 2 の活物質粒子とを最短距離で結ぶ線分 C の長さである。これにより、第 1 の実施形態に係る電極は、容量及びレート特性に優れた非水電解質電池を実現することができる。

【 0 1 5 0 】

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。

10

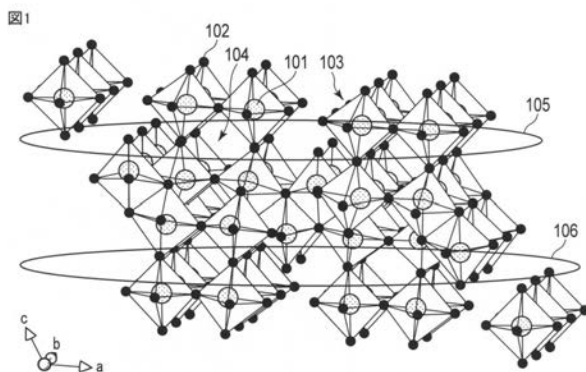
【 符号の説明 】

【 0 1 5 1 】

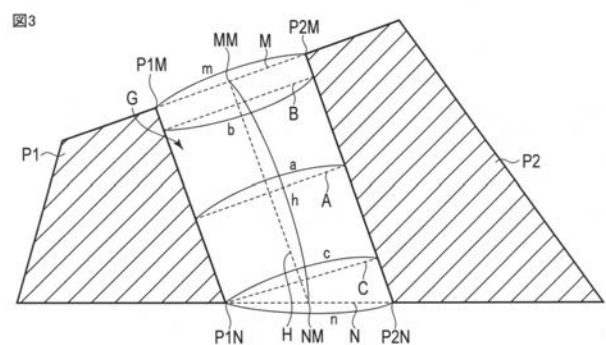
1 及び 1 1 ... 電極群、2 及び 1 2 ... 外装材、3 及び 1 4 ... 負極、3 a 及び 1 4 a ... 負極集電体、3 b 及び 1 4 b ... 負極活物質含有層、4 及び 1 5 ... セパレータ、5 及び 1 3 ... 正極、5 a 及び 1 3 a ... 正極集電体、5 b 及び 1 3 b ... 正極活物質含有層、6 及び 1 6 ... 負極端子、7 及び 1 7 ... 正極端子、1 0 ... 非水電解質電池、2 0 ... 電池パック、2 2 ... 粘着テープ、2 3 ... 組電池、2 4 ... プリント配線基板、2 5 ... サーマスタ、2 6 ... 保護回路、2 7 ... 通電用端子、2 8 ... 正極側リード、2 9 ... 正極側コネクタ、3 0 ... 負極側リード、3 1 ... 負極側コネクタ、3 2 及び 3 3 ... 配線、3 4 a ... プラス側配線、3 4 b ... マイナス側配線、3 5 ... 電圧検出のための配線、3 6 ... 保護シート、3 7 ... 収納容器、3 8 ... 蓋、5 0 ... 粒子を囲む円、1 0 1 ... 金属イオン、1 0 2 ... 酸化物イオン、1 0 3 ... 骨格構造部分、1 0 4 ... 空隙部分、1 0 5 及び 1 0 6 ... 二次元的なチャネルを有する部分、1 0 7 ... 空隙部分、G ... 間隙、P 1 及び P 2 ... 粒子、Y ... イオン導電方向、Z ... イオン拡散距離。

20

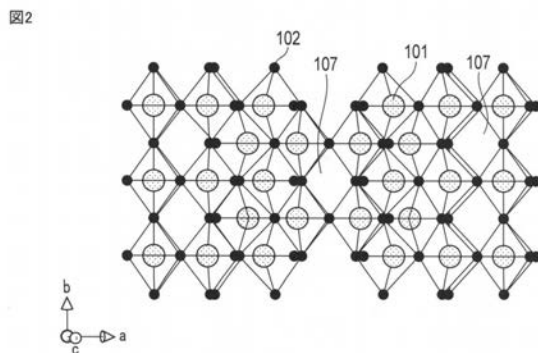
【 図 1 】



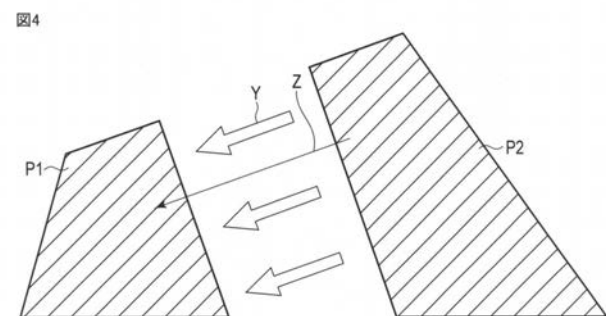
【 図 3 】



【 図 2 】

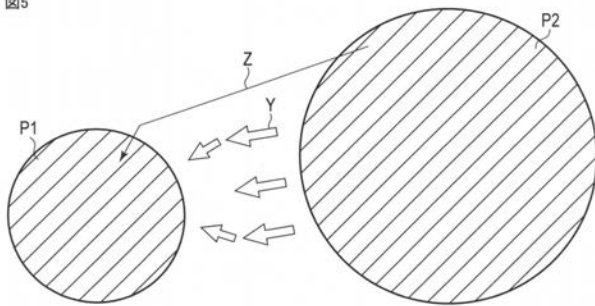


【 図 4 】



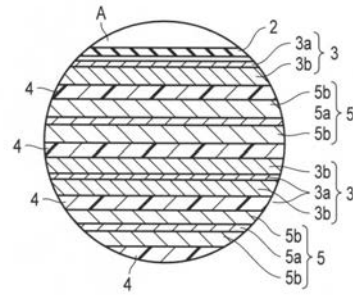
【図 5】

図5



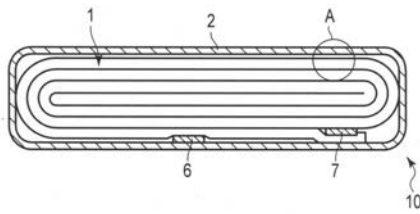
【図 7】

図7



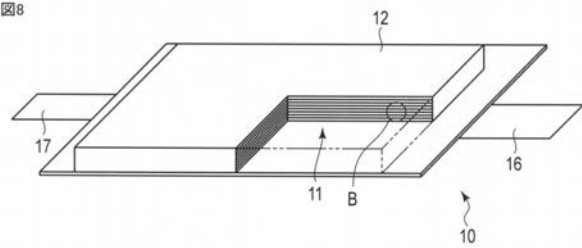
【図 6】

図6



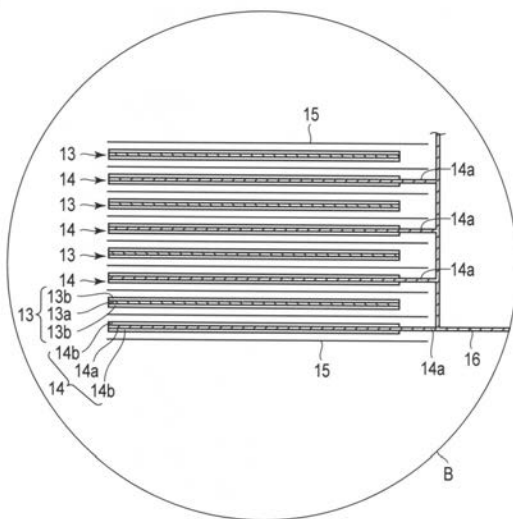
【図 8】

図8



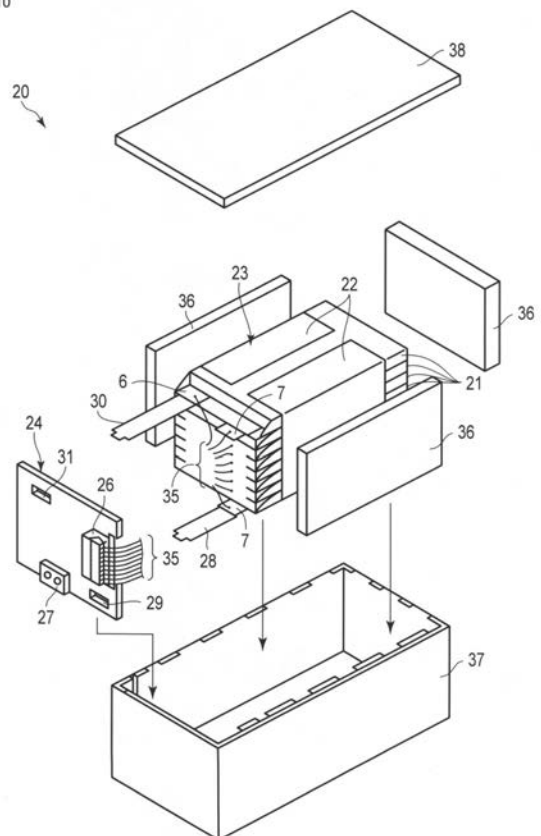
【図 9】

図9



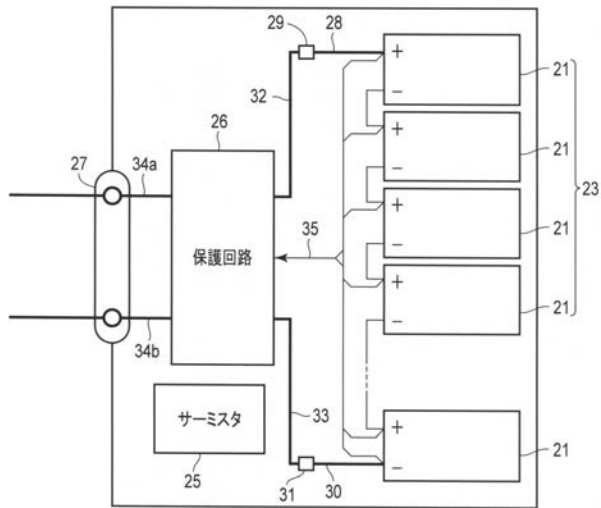
【図 10】

図10



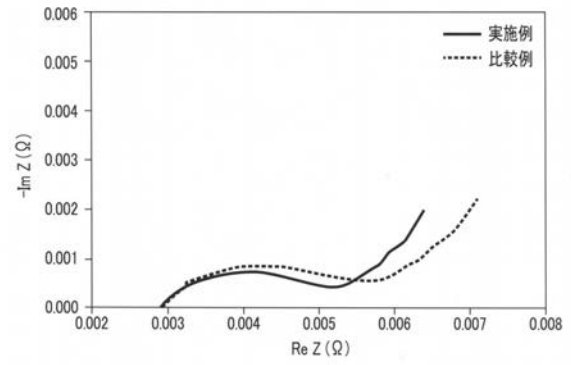
【図 1 1】

図11



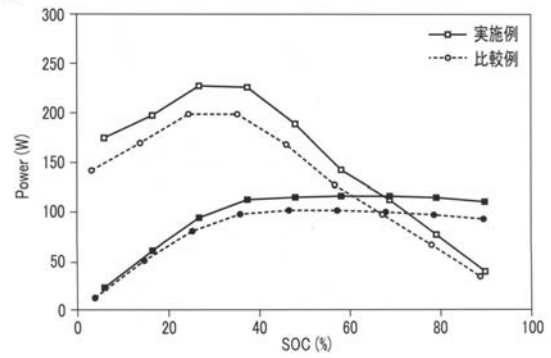
【図 1 2】

図12



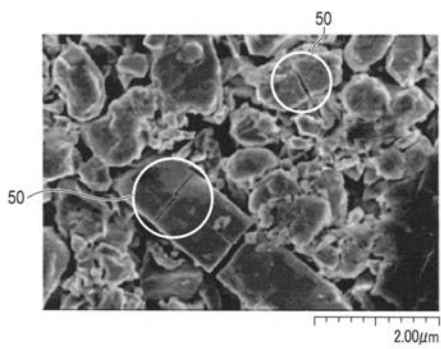
【図 1 3】

図13



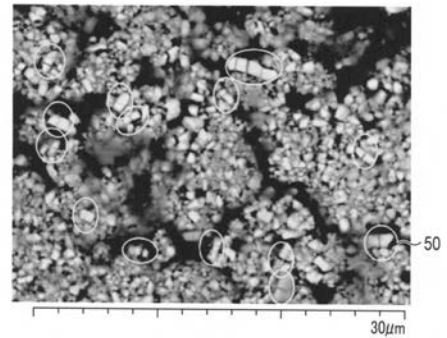
【図 1 4】

図14



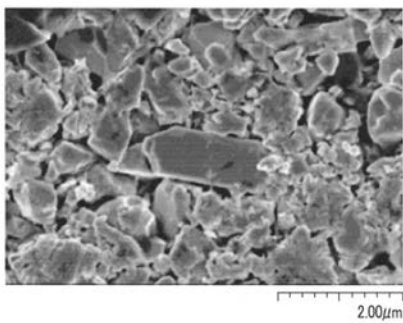
【図 1 6】

図16



【図 1 5】

図15



フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 頼司
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 張 文
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 AA22 AA36 AA40 AS04 AS05 AS07 AS15 AY05 DD04 DD08
DD10 DD15 DD22
5H050 AA08 BA15 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA10 CA11
CA20 CA21 CA22 CB02 CB03 FA02 FA05 FA17 HA04 HA05