

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7463558号
(P7463558)

(45)発行日 令和6年4月8日(2024.4.8)

(24)登録日 令和6年3月29日(2024.3.29)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	B
H 0 1 M	4/131(2010.01)	H 0 1 M	4/36	C
		H 0 1 M	4/131	

請求項の数 15 (全38頁)

(21)出願番号 特願2022-569412(P2022-569412)
 (86)(22)出願日 令和2年12月17日(2020.12.17)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/047088
 (87)国際公開番号 WO2022/130553
 (87)国際公開日 令和4年6月23日(2022.6.23)
 審査請求日 令和5年2月14日(2023.2.14)

(73)特許権者 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 110003708
弁理士法人鈴榮特許総合事務所
 (72)発明者 安田 一浩
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 渡邊 英俊
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 志子田 将貴
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 長谷川 卓哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極、二次電池及び電池パック

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

活物質含有層を備える負極であって、

前記活物質含有層は、二次粒子と、前記二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材と第2繊維状導電材とを含み、

前記二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルローズ系バインダとを含み、

前記二次粒子に含まれる前記第1粒子状導電材及び前記第1繊維状導電材の総量は、前記活物質100質量部に対して2.0質量部以上であり、

前記活物質含有層に含まれる前記第2粒子状導電材の含有量は、前記二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上10質量部以下であり、

前記活物質含有層に含まれる前記第2繊維状導電材の含有量は、前記二次粒子100質量部に対して0.05質量部以上10質量部以下であり、

前記活物質はリチウムイオンの吸蔵放出電位が1V～3V(vs. Li/Li[±])の範囲内にあるチタン酸化物である、負極。

【請求項2】

前記リチウムイオンの吸蔵放出電位が1V～3V(vs. Li/Li[±])の範囲内にあるチタン酸化物は、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物である、請求項1に記載の負極。

【請求項3】

前記二次粒子は、前記活物質100質量部に対して前記第1粒子状導電材を1質量部～

10

20

5 質量部の範囲内で含む請求項 1 又は 2 に記載の負極。

【請求項 4】

前記二次粒子は、前記活物質 100 質量部に対して前記第 1 繊維状導電材を 0.05 質量部～5 質量部の範囲内で含む請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 5】

前記ナトリウム含有セルロース系バインダは、水溶性高分子材料である請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 6】

前記ナトリウム含有セルロース系バインダは、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びポリアクリル酸ナトリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の負極。

10

【請求項 7】

前記ふっ素系バインダは、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 8】

前記第 1 粒子状導電材は、カーボンブラック及びグラファイトからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 9】

前記第 1 繊維状導電材は、気相成長カーボン繊維及びカーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の負極。

20

【請求項 10】

前記活物質含有層の断面に対する走査型電子顕微鏡 - 電子線マイクロプローブアナライザ測定による元素分析の結果、前記二次粒子の内部におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na/F は、前記二次粒子間におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na/F と比較して大きい請求項 1～9 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 11】

前記二次粒子の内部におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na/F は 0.001～0.5 の範囲内にある請求項 1～10 の何れか 1 項に記載の負極。

30

【請求項 12】

前記二次粒子の表面の少なくとも一部は、無機系材料により被覆されている請求項 1～11 の何れか 1 項に記載の負極。

【請求項 13】

負極と、正極と、電解質とを具備する二次電池であって、

前記負極は、請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の負極である二次電池。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の二次電池を具備する電池パック。

【請求項 15】

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 14 に記載の電池パック。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電極、二次電池及び電池パックに関する。

【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非水電解質電池が開発されている。非水電解質電池は、例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車などの車両用電源、並びに大型蓄電用電源として期待されている。特に車両用途に対しては、

50

非水電解質電池は、急速充放電性能及び長期信頼性のような他の特性を有することも要求されている。急速充放電が可能な非水電解質電池は、充電時間が大幅に短いという利点を有し、また、例えばハイブリッド自動車において動力性能を向上させることができ、さらに、動力の回生エネルギーを効率的に回収することができる。

【0003】

急速充放電は、電子及びリチウムイオンが正極と負極との間を速やかに移動することによって可能となる。但し、炭素質物を含むカーボン系負極を用いた電池は、急速充放電を繰り返すことにより電極上に金属リチウムのデンドライトが析出することがあった。デンドライトは内部短絡を生じさせ、その結果として発熱や発火の恐れがある。

【0004】

そこで、炭素質物の代わりに金属複合酸化物を負極活物質として用いた電池が開発された。特に、チタン酸化物を負極活物質として用いた電池は、安定的な急速充放電が可能であり、カーボン系負極に比べて寿命も長いという性能を有する。

【0005】

しかしながら、チタン酸化物は炭素質物に比べて金属リチウムに対する電位が高い（貴である）。その上、チタン酸化物は、質量あたりの容量が低い。このため、チタン酸化物を用いた電池は、エネルギー密度が低いという問題がある。また、電池の出力およびサイクル寿命には、改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】日本国特開2017-168265号公報

【文献】日本国特開2008-204788号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

電極を製造する際、溶媒としての水に対してバインダを分散させた分散液を使用することがある。水への分散に適したバインダとして、一般的にはカルボキシメチルセルロース（CMC）が使用されている。この理由として、例えば、CMCは水溶媒中においてもカーボンなどの撥水性の高い材料を安定に分散できることが挙げられる。しかしながら、CMCを含むスラリーを乾燥させることによって、塗膜と共に集電体が湾曲するという問題がある。これは、CMCが分子内又は分子間で脱水することで、水素結合等による相互作用が強まり、高分子である主鎖が収縮することにより生じていると考えられる。製造段階における集電体の湾曲（反り）は、箔切れ、しわ発生、塗工速度低下などの問題を生じさせる。

【0008】

一方、有機溶媒への分散に適したバインダは、これを含む分散液を乾燥させても電極の湾曲が生じにくい。ところが、このようなバインダが用いられた電極では、活物質の膨張収縮に伴って活物質含有層内における導電パスが切れやすい傾向がある。そのため、電池を複数回の充放電サイクルに供した場合に、徐々に容量維持率が低下する傾向がある。従来、電極の湾曲を抑制した上で、サイクル寿命特性にも優れた電極を得るのは困難であった。

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされ、優れたサイクル寿命特性を示す二次電池を実現可能な電極、この電極を含む二次電池、及びこの二次電池を含む電池パックを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

実施形態によると、負極が提供される。この負極は、活物質含有層を備える。活物質含有層は、二次粒子と、二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材と

10

20

30

40

50

第2繊維状導電材とを含む。二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルロース系バインダとを含む。二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上である。活物質含有層に含まれる第2粒子状導電材の含有量は、二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上10質量部以下である。活物質含有層に含まれる第2繊維状導電材の含有量は、二次粒子100質量部に対して0.05質量部以上10質量部以下である。活物質はリチウムイオンの吸蔵放出電位が1V～3V(vs. Li/Li[±])の範囲内にあるチタン酸化物である。

【0011】

他の実施形態によると、二次電池が提供される。二次電池は、正極と、負極と、電解質とを具備する。正極及び負極の少なくとも一方は実施形態に係る電極である。

10

【0012】

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

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施形態に係る電極が含む二次粒子の一例を概略的に示す断面図。

【図2】実施形態に係る電極が含む二次粒子の造粒体の一例を概略的に示す断面図。

【図3】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4】図3に示す二次電池のA部を拡大した断面図。

20

【図5】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6】図5に示す二次電池のB部を拡大した断面図。

【図7】実施形態に係る組電池の一例を概略的に示す斜視図。

【図8】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9】図8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10】一実施例に係る電極の断面SEM像である。

【図11】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図12】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図13】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図14】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

30

【図15】図10に示す断面SEM像の他の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図16】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図17】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【図18】図10に示す断面SEM像の一部を拡大して示す断面SEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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。

40

【0015】

充放電に伴う活物質の膨張収縮に起因した導電パスの切断を抑制するためには、活物質含有層中の導電材の量を増やしたり、充放電に伴う体積変化に耐え得る結着力の大きいバインダを使用したりすることが考えられる。活物質含有層中の導電材の量を増やしすぎると、活物質含有層内における活物質の占有率は低くなり、且つ、電極密度も低くなる。その結果、電池のエネルギー密度が低くなるため好ましくない。一方、結着力がより高いバインダを使用して活物質と導電材との結着性を高めると、充放電を繰り返し行った場合の放電容量の低下(導電パスの切断)を抑制できるものの、電極製造におけるスラリー塗工時及び乾燥時に電極に反りが発生して、箔切れ等の問題が発生する。その場合、製造効率

50

に優れない上に、活物質含有層の割れ等に起因した抵抗上昇のおそれもある。

【0016】

以下に詳述する通り、実施形態に係る電極によると、電極中での導電パスの切断が抑制され、優れたサイクル寿命特性を達成することができる。

【0017】

(第1実施形態)

第1実施形態によると、電極が提供される。この電極は、活物質含有層を備える。活物質含有層は、二次粒子と、二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材とを含む。二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルロース系バインダとを含む。二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上である。活物質含有層に含まれる第2粒子状導電材の含有量は、二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上である。

10

【0018】

実施形態に係る電極は、更に集電体を含むことができる。電極は、例えば電池用電極又は二次電池用電極である。電極は、正極活物質を含む正極であってもよく、負極活物質を含む負極であってもよい。

【0019】

活物質含有層は、集電体の片面又は両面に形成され得るシート状の層である。活物質含有層は、例えば、活物質としての一次粒子、粒子状導電材、繊維状導電材及びナトリウム含有セルロース系バインダが造粒して成る二次粒子を含む。活物質含有層の厚さは、特に限定されないが、例えば20 μm ~80 μm の範囲内にある。

20

【0020】

実施形態に係る電極が含む二次粒子の一例について、図1を参照しながら説明する。

二次粒子10は、複数の一次粒子11と、粒子状導電材12aと、繊維状導電材13aと、ナトリウム含有セルロース系バインダ14とを含む。一次粒子11は活物質粒子である。ナトリウム含有セルロース系バインダ14は、活物質粒子の表面を覆う傾向を有する。それぞれの一次粒子11の少なくとも一部は、ナトリウム含有セルロース系バインダ14により被覆されている。粒子表面の少なくとも一部がナトリウム含有セルロース系バインダ14により被覆された一次粒子11が凝集して、二次粒子10を構成している。

30

【0021】

二次粒子10の内部(一次粒子間)には、ナトリウム含有セルロース系バインダ14のみならず、粒子状導電材12a及び繊維状導電材13aが分散されている。粒子状導電材12aは、隣り合う一次粒子11同士の導電パスを構築する。但し、粒子状導電材12aと一次粒子11との接触は点接触である。それ故、充放電に伴う一次粒子11の体積変化等により二次粒子10内部の材料配置が変化すると、粒子状導電材12aと一次粒子11との接触を維持できない可能性がある。

【0022】

実施形態に係る二次粒子10は、繊維状導電材13aを更に含んでいる。繊維状導電材13aは、一次粒子11の表面形状に追従して変形し得るため、繊維状導電材13と一次粒子11との接触は点接触とは限らない。つまり、繊維状導電材13によると、複数の一次粒子11間における導電パスを多く形成できる。また、二次粒子10が繊維状導電材13を含むため、充放電等に伴い二次粒子10内部の材料配置が変化した場合であっても、二次粒子全体としての導電パスを維持しやすい。

40

【0023】

そして、二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上である。即ち、二次粒子は、互いに形態が異なる粒子状導電材及び繊維状導電材を十分な含有量で含むため、二次粒子内部の材料配置が複雑に変化した場合であっても、多くの導電パスを維持することができる。従って、このような二次粒子を含む活物質含有層を備えた電極は、充放電サイクルを繰り返すことによる

50

抵抗上昇を抑制することができる。

【 0 0 2 4 】

ナトリウム含有セルロース系バインダは、活物質粒子表面の少なくとも一部を被覆する傾向があるため、活物質粒子と導電材とを良好に結着させることができる。そのため、充放電に伴って活物質粒子が膨張収縮を繰り返したとしても、当該バインダによる被覆は、一次粒子表面から剥離しにくい。粒子状導電材及び繊維状導電材は、当該バインダと共に二次粒子内部に分散しているため、これら導電材による一次粒子間の導電パスは維持されやすい。言い換えると、二次粒子の形態が維持されやすい。

【 0 0 2 5 】

更に、活物質含有層は、上述の二次粒子と、二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材とを含む。活物質含有層は、実施形態に係る二次粒子を1つ以上含む。活物質含有層は、実施形態に係る二次粒子を複数含むことが好ましい。ふっ素系バインダは、水素結合等に起因した収縮を生じにくい。それ故、電極製造時において電極の湾曲を抑制することができ、得られる電極における、箔切れ、しわ発生、活物質含有層の割れ及び活物質含有層の集電体からの剥離等を抑制することができる。また、活物質含有層に含まれる第2粒子状導電材の含有量が、二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上であるため、充放電に伴う活物質の膨張収縮が生じた後においても十分な導電パスを確保することができる。

10

【 0 0 2 6 】

なお、充放電による活物質粒子の体積変化に起因した導電パスの劣化を抑制するためには、活物質含有層は、二次粒子内部において、二次粒子間と比較してより大きな結着力を有するバインダを含むことが好ましい。つまり、ナトリウム含有セルロース系バインダによる複数材料間の結着力（密着強度）は、ふっ素系バインダによる複数材料間の結着力と比較して高いことが好ましい。

20

【 0 0 2 7 】

以上の通り、実施形態に係る活物質含有層は、所定の二次粒子を含み、且つ、この二次粒子間がふっ素系バインダにより結着されている。そして、二次粒子間には、十分な量の粒子状導電材が含まれている。それ故、実施形態に係る活物質含有層を備える電極は、優れたサイクル寿命特性を示す二次電池を実現可能である。

【 0 0 2 8 】

活物質含有層が、ナトリウム含有セルロース系バインダを含む二次粒子を含むか否か、及び、二次粒子間にふっ素系バインダを含むか否かは、活物質含有層の断面に対して、走査型電子顕微鏡 - 電子線マイクロプローブアナライザ（SEM - EPMA：Scanning Electron Microscopy - Electron Probe Micro Analyzer）による元素分析を行うことで判断できる。SEM - EPMAの手順については後述する。

30

【 0 0 2 9 】

ナトリウム含有セルロース系バインダは、水溶性高分子材料であることが好ましい。水溶性高分子材料を使用した場合、二次粒子内で活物質と導電材との間に強固な結合が形成されることを期待できる。水溶性高分子材料は、一般的に天然高分子、半合成高分子、合成高分子に分類される。水溶性高分子材料は、天然高分子、半合成高分子及び合成高分子からなる群より選択される少なくとも1種である。天然高分子の例として、植物系高分子、微生物系高分子及び動物系高分子が挙げられる。植物系高分子の例に、グアガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム及びコーンスターチが含まれる。微生物系高分子の例に、キサンタンガムが含まれる。動物系高分子の例に、コンドロイチン硫酸ナトリウム及びヒアルロン酸ナトリウムが含まれる。

40

【 0 0 3 0 】

半合成高分子の例に、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びカチオン化グアガムが含まれる。また、合成高分子の例に、カルボキシビニル、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコールが含まれる。水溶性高分子材料の例としてここに挙げた材料は、例えば、ナトリウム塩の形態でナト

50

リウムを含有し得る。

【0031】

二次粒子に含まれるバインダとして水溶性高分子材料を用いると、水溶性高分子が活物質粒子表面を覆うと共に、粒子状導電材及び/又は繊維状導電材と強く結合する。その結果、充放電サイクル等で体積変化が生じた場合でも電極の抵抗上昇を抑制できるため望ましい。

【0032】

バインダが水溶性であるか否かの判別は、下記の手順で行う。即ち、常温環境において、判別対象のバインダを5重量%程度の量で純水に対して溶解させた際に、未溶解成分が1%以下である場合に、当該バインダを水溶性バインダと判断する。例えば、水100g

10

【0033】

ナトリウム含有セルロース系バインダは、カルボキシメチルセルロース(CMC: carboxyl methyl cellulose)ナトリウム塩及びポリアクリル酸(PA: polyacrylate)ナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。ポリアクリル酸ナトリウムの重量平均分子量(Mw)は、例えば2000~100000の範囲内にあり、好ましくは10000~50000の範囲内にある。

【0034】

ふっ素系バインダは、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。活物質含有層が、二次粒子間においてこれらのふっ素系バインダを含んでいると、電極作製時の電極の反りが起こりにくい。また、ふっ素系バインダは適度な柔軟性を有しているため電極の割れが起こりにくい。ふっ素系バインダを二次粒子間を含む電極は、例えば、CMC及びゴム系バインダを二次粒子間を含む電極と比較して、活物質粒子間の密着強度が高くなりすぎないため、電極の反りが生じにくい。また、例えば、ふっ素系バインダを二次粒子間を含む電極は、アクリル系バインダを二次粒子間を含む電極と比較して、プレス後における活物質含有層の割れが生じにくい。

20

【0035】

実施形態に係る二次粒子は、ふっ素系バインダを更に含んでいてもよい。但し、二次粒子内部において、ふっ素系バインダの量は、ナトリウム含有セルロース系バインダの量と比較して少ないことが望ましい。具体的には、活物質含有層の断面に対するSEM-EPMAによる元素分析の結果、二次粒子の内部におけるフッ素(F)に対するナトリウム(Na)のスペクトル強度から算出される原子比Na/Fが0.001~0.5の範囲内にあることが好ましい。

30

【0036】

二次粒子内部についてのスペクトル強度から算出される原子比Na/Fが0.001より小さいと、二次粒子内部のナトリウム含有セルロース系バインダの量が少ないため、二次粒子内部における活物質と導電材との結着性が低い可能性がある。この場合、充放電に伴う活物質の体積変化により導電パスが切断され、電極の抵抗上昇の原因になる可能性があるため好ましくない。二次粒子内部についてのスペクトル強度から算出される原子比Na/Fが0.5より大きいと、二次粒子内部のナトリウム含有セルロース系バインダの量が多くなり、電極内部の活物質占有率の低下及び電極密度の低下により、電池のレート特性及びエネルギー密度が低下する可能性があるため好ましくない。

40

【0037】

一方、二次粒子同士の間(二次粒子間)には、ふっ素系バインダのみならず、ナトリウム含有セルロース系バインダが存在していてもよい。但し、二次粒子間において、ふっ素系バインダの量は、ナトリウム含有セルロース系バインダの量と比較して多いことが望ましい。具体的には、活物質含有層の断面に対するSEM-EPMAによる元素分析の結果、二次粒子間におけるフッ素(F)に対するナトリウム(Na)のスペクトル強度から算

50

出される原子比 $N a / F$ が 0 . 0 0 1 未満であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

二次粒子内部のスペクトル強度から算出される原子比 $N a / F$ は、二次粒子間のスペクトル強度から算出される原子比 $N a / F$ と比較して大きいことが好ましい。

【 0 0 3 9 】

二次粒子は、その他のバインダを更に含むことができる。また、活物質含有層は、二次粒子間において、その他のバインダを更に含むことができる。その他のバインダとは、ナトリウム ($N a$) もフッ素 (F) も含まないバインダである。その他のバインダとしては、例えば、スチレン - ブタジエンゴム、ポリエチレン (polyethylene ; $P E$)、ポリプロピレン (polypropylene ; $P P$)、ポリイソブチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile ; $P A N$)、ポリメタクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、酢酸アリル、ポリスチレンなどのビニル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのジエン系重合体；ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリ環状チオエーテル、ポリジメチルシロキサンなど主鎖にヘテロ原子を含むエーテル系重合体；ポリラクトンポリ環状無水物、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate ; $P E T$)、ポリカーボネートなどの縮合エステル系重合体；ナイロン 6、ナイロン 6 6、ポリ - m - フェニレンイソフタラミド、ポリ - p - フェニレンテレフタラミド、ポリピロメリットイミドなどの縮合アミド系重合体などを挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

二次粒子は、スチレン - ブタジエンゴムを更に含むことが好ましい。この場合、二次粒子の強度を増して、電極作製時の塗液作製時に二次粒子の解砕を抑制できる。その結果、優れたサイクル寿命特性のみならず、高い入出力特性を実現できる。

【 0 0 4 1 】

粒子状導電材の平均アスペクト比は、例えば 1 ~ 3 0 の範囲内にあり、好ましくは 1 ~ 2 0 の範囲内にある。粒子状導電材は、カーボンブラック及びグラファイトからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。カーボンブラックの例に、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが含まれる。

【 0 0 4 2 】

繊維状導電材の平均アスペクト比は、例えば 5 0 ~ 3 0 0 0 の範囲内にあり、好ましくは 6 0 ~ 2 0 0 0 の範囲内にある。繊維状導電材は、気相成長カーボン繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber ; $V G C F$) 及びカーボンナノチューブ (carbon nanotube ; $C N T$) からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。 $C N T$ としては、単層及び多層のいずれも使用することが可能である。繊維状導電材は、単層の $C N T$ を含むことがより好ましい。単層の $C N T$ は、添加量が少量であっても導電パスを効率的に形成することができる。そのため、電極密度の低下を抑制することができる。

【 0 0 4 3 】

< 導電材のアスペクト比測定 >

導電材のアスペクト比は、例えば、以下の方法により得ることができる。まず、後述する $S E M - E P M A$ 測定の方法に記載の方法で得られる電極断面 (活物質含有層断面) を準備する。次いで、この活物質含有層断面を、例えば、5 0 0 0 倍以上 5 0 0 0 0 倍以下の一次粒子が明確に見える倍率で撮影する。 $S E M$ 像に写っている導電材の一次粒子の中から、全体が見えている一次粒子を選択して、この一次粒子を楕円に近似する。この近似の際には、一次粒子の輪郭と、楕円の円周の輪郭との差異が、最も小さくなるように、楕円の長軸と短軸との比を設定する。次いで、楕円の長軸及び短軸の長さを測定する。このようにして得られた楕円の長軸及び短軸の長さを、それぞれ、一次粒子の長軸及び短軸の長さともみなす。同様の操作を、無作為に選出した 5 0 枚の $S E M$ 像について行い、一次粒子の長軸の長さの相加平均値 L 及び短軸の長さの相加平均値 S を算出する。このようにして得られた一次粒子の長軸の長さの相加平均値 L と、短軸の長さの相加平均値 S との比 $L /$

10

20

30

40

50

Sを、導電材の平均アスペクト比とする。

【0044】

実施形態に係る電極の活物質含有層は、二次粒子間において、繊維状導電材を更に含むことが好ましい。この態様について、図2を参照しながら説明する。ここで、二次粒子に含まれる粒子状導電材は「第1粒子状導電材」とも呼ぶ。二次粒子間に含まれる粒子状導電材は「第2粒子状導電材」とも呼ぶ。第1及び第2粒子状導電材としては、例えば、上述した粒子状導電材を使用することができる。また、二次粒子に含まれる繊維状導電材は「第1繊維状導電材」とも呼ぶ。二次粒子間に含まれる繊維状導電材は「第2繊維状導電材」とも呼ぶ。第1及び第2繊維状導電材としては、例えば、上述した繊維状導電材を使用することができる。第1粒子状導電材の種類と、第2粒子状導電材の種類とは同一であつてもよく、異なつていてもよい。また、第1繊維状導電材の種類と、第2繊維状導電材の種類とは同一であつてもよく、異なつていてもよい。

10

【0045】

図2は、実施形態に係る電極が含む二次粒子の造粒体の一例を示す断面図である。

二次粒子の造粒体50は、複数の二次粒子10と、粒子状導電材12bと、繊維状導電材13bと、ふっ素系バインダ15とを含む。二次粒子10は、図1を参照しながら説明したのと同様の構成を有している。粒子状導電材12b、繊維状導電材13b及びふっ素系バインダ15は、二次粒子10間に分散して存在している。複数の二次粒子10は、ふっ素系バインダ15により互いに結着されている。実施形態に係る電極が備える活物質含有層は、造粒体50を含み得る。

20

【0046】

造粒体50は、複数の二次粒子10間において、互いに形態が異なる粒子状導電材12b及び繊維状導電材13bを含む。複数の二次粒子10間の距離は、二次粒子自体の嵩高さの影響で、二次粒子内部における一次粒子11間の距離と比較して長い。それ故、二次粒子10間に粒子状導電材12bのみならず、繊維状導電材13bも存在する場合、これら導電材の添加量を過度に増大させること無しに、二次粒子10間の導電網をより多く形成することができる。また、充放電サイクルを繰り返すことによる導電パスの切断が抑制されるため、優れたサイクル寿命特性を達成することができる。

【0047】

実施形態に係る二次粒子の平均粒子径は、例えば0.05 μm ~10 μm の範囲内にあり、好ましくは0.1 μm ~3 μm の範囲内にある。二次粒子の平均粒子径が0.1 μm 以上であると、塗液作製時の粉体の取り扱いが容易で、作製した電極を所定の密度にプレスする際の荷重を低減することができる。また、この場合、電子導電網を構築しやすいためレート特性を向上させることができる。二次粒子の平均粒子径が10 μm 以下であると、二次電池の高充放電レート時の容量低下を抑制することができ、また、電極作製時の筋引きを抑制することができるので好ましい。

30

【0048】

<二次粒子の平均粒子径測定>

まず、後述するSEM-EPMA測定の記事に記載の方法で得られる電極断面(活物質含有層断面)を準備する。5000倍の倍率で当該活物質含有層断面を撮影し、1枚又は複数枚のSEM像を得る。得られた1以上のSEM像において、輪郭を観察可能な二次粒子を少なくとも50個選択し、選択した複数個の二次粒子についての平均粒子径を求める。二次粒子が球状の場合は、その直径を粒子径とする。二次粒子が球状以外の形状を有する場合は、まず、二次粒子の最小径の長さ、同二次粒子の最大径の長さを測定する。これらの平均値を、同二次粒子の粒子径とする。

40

【0049】

実施形態に係る二次粒子表面の少なくとも一部は、無機系材料を含む被膜を有していてもよい。二次粒子表面の少なくとも一部が当該被膜を有する場合、例えば活物質と電解液との副反応を抑制することができる。更に、活物質が正極活物質である場合には、正極電位の上昇が抑制されるため、正極の劣化に起因したガス発生及び電池抵抗の上昇を抑制す

50

ることができる。

【0050】

無機系材料は、例えば、カーボン、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 及びチタニア (TiO_2) からなる群より選択される少なくとも1種である。無機系材料がカーボンを含む場合には、上記の効果、即ち活物質と電解質との副反応抑制効果に加えて、活物質含有層内における導電パスを増加させる効果も期待できる。

【0051】

活物質含有層中の活物質、導電材及び結着剤の配合割合は、電極の用途に応じて適宜変更することができる。例えば、活物質、導電材及び結着剤を、それぞれ、70質量%以上96質量%以下、1質量%以上28質量%以下及び1質量%以上28質量%以下の割合で配合する。

10

【0052】

実施形態に係る二次粒子が含む粒子状導電材(第1粒子状導電材)の含有量は、活物質100質量部に対して、例えば1.0質量部~5.0質量部の範囲内にあり、好ましくは2.0質量部~5.0質量部の範囲内にある。二次粒子が含む繊維状導電材(第1繊維状導電材)の含有量は、活物質100質量部に対して、例えば0.05質量部~5.0質量部の範囲内にあり、好ましくは0.1質量部~5.0質量部の範囲内にある。ここで、二次粒子とは、実施形態に係る少なくとも1つの二次粒子を指す。活物質含有層は、実施形態に係る二次粒子を複数個含み得る。

【0053】

二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上であり、好ましくは3.0質量部以上である。一例によれば、当該総量は、活物質100質量部に対して5.0質量部以下である。

20

【0054】

二次粒子間に含まれる粒子状導電材(第2粒子状導電材)の含有量は、活物質含有層に含まれる二次粒子100質量部に対して、例えば2.5質量部~10質量部の範囲内にあり、好ましくは3.0質量部~5.0質量部の範囲内にある。二次粒子間に含まれる繊維状導電材(第2繊維状導電材)の含有量は、活物質含有層に含まれる二次粒子100質量部に対して、例えば0.05質量部~10質量部の範囲内にあり、好ましくは0.1質量部~5.0質量部の範囲内にある。

30

【0055】

二次粒子間に含まれる第2粒子状導電材及び第2繊維状導電材の総量は、活物質含有層に含まれる二次粒子100質量部に対して3.0質量部以上である。一例によれば、当該総量は、活物質含有層に含まれる二次粒子100質量部に対して5.0質量部以下である。

【0056】

二次粒子が含む結着剤の含有量は、活物質100質量部に対して、例えば1.0質量部~10質量部の範囲内にあり、好ましくは1.0質量部~6.0質量部の範囲内にあり、より好ましくは1.0質量部~5.0質量部の範囲内にある。電池のエネルギー密度の低下を抑制し、充放電を繰り返した際の電池抵抗の上昇、放電容量の低下を抑制する観点からは、二次粒子が含む結着剤含有量は、1.0質量部~3.0質量部の範囲内にあることがさらに望ましい。

40

【0057】

<活物質含有層が含む導電材量、及び、二次粒子が含む導電材量の測定方法>

後述するSEM-EPM A測定の際において説明する手順に従って、放電状態とした電極を準備する。この電極を所定の大きさに切り出し、切り出した電極片をN-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP)溶媒に浸漬させる。その結果、活物質含有層の二次粒子間に含まれるふっ素系バインダがNMPに対して溶解するため、固形分としての二次粒子及び導電材が分散した分散液が得られる。この分散液中で、二次粒子と導電材とを、これらの比重差を利用して分離する。こうして、二次粒子の質量に対する導電材の質量の割合を測定することができる。

50

【0058】

一方、分離された二次粒子を純水と混合して、二次粒子に含まれるナトリウム含有セルロース系バインダを純水に溶解させる。その結果、活物質の一次粒子と、導電材とが分散した分散液が得られる。この分散液中で、活物質（一次粒子）と導電材とを、これらの比重差を利用して分離する。こうして、活物質の質量に対する導電材の質量の割合を測定することができる。

【0059】

二次粒子が含む結着剤のうち、ナトリウム含有セルロース系バインダの割合は、例えば50質量%～100質量%の範囲内にあり、好ましくは60質量%～100質量%の範囲内にある。当該割合が過度に低いと、活物質粒子と導電材とを強固に密着することができず、二次粒子作製時及び/又は電極作製時に二次粒子の形状を保てなくなる可能性がある。二次粒子が解砕すると、二次電池の充放電サイクルを繰り返した場合に電池抵抗が上昇しやすくなる。

10

【0060】

二次粒子間に含まれる結着剤の含有量は、活物質含有層が含む二次粒子100質量部に対して、例えば0.5質量部～10質量部の範囲内にあり、好ましくは1.0質量部～5.0質量部の範囲内にある。電池のエネルギー密度の低下を抑制し、高いCレートでの放電容量を損ねないようにする観点からは、当該含有量は1.0質量部～4.0質量部であることがさらに望ましい。

【0061】

二次粒子間に含まれる結着剤のうち、ふっ素系バインダの割合は、例えば50質量%～100質量%の範囲内にあり、好ましくは60質量%～100質量%の範囲内にある。当該割合が過度に低い場合、例えば、二次粒子間に含まれる結着剤が、ふっ素系バインダと比較してアクリル系バインダをより多く含む場合、電極の柔軟性が低下したり、所定の電極密度を達成するのに必要なプレス荷重が大きくなったりする可能性がある。また、電池抵抗が大きくなる可能性がある。

20

【0062】

<電極の製造方法>

実施形態に係る電極の製造方法の一例を説明する。

電極スラリーを調製するのに先だって、二次粒子を作製する。二次粒子は、例えば、活物質としての一次粒子、粒子状導電材、繊維状導電材及びナトリウム含有セルロース系バインダを造粒させることにより作製可能である。粒子状導電材、繊維状導電材及びナトリウム含有セルロース系バインダとしては、上述した材料を使用することができる。使用する活物質の種類は特に限定されず、当該電極が負極であるか正極であるかに応じて適切な活物質を使用することができる。使用可能な活物質の種類は、後で例示する。

30

【0063】

まず、活物質としての一次粒子、粒子状導電材、繊維状導電材及びナトリウム含有セルロース系バインダを用意する。次に、これら材料を水に分散させ、固形分が10質量%～40質量%の範囲内となるように調整した懸濁液を作製する。作製した懸濁液を噴霧乾燥機に導入し、スプレードライ法により球状の二次粒子を作製する。スプレードライ法を行う際の乾燥温度は、例えば130～150である。乾燥温度は140であることが望ましい。二次粒子は、スプレードライ法に限らず、流動層造粒法、転動流動造粒法、攪拌造粒法、押し成形法、及び、圧縮造粒法などでも作製することができる。

40

【0064】

二次粒子表面の少なくとも一部に、無機系材料を含む被膜を形成する場合には、例えば、以下のように形成することができる。一例として、噴霧乾燥機で二次粒子を作製する際には、被膜を構成する材料源を懸濁液に添加する。この懸濁液をスプレードライに供することで、表面の少なくとも一部に被膜が形成された二次粒子を得ることができる。例えば、懸濁液に糖類及び/又はポリビニルアルコールなどを添加してスプレードライに供することにより、表面の少なくとも一部にカーボン被覆が形成された二次粒子を得ることがで

50

きる。

【0065】

或いは、 SiO_2 などの無機系材料により二次粒子表面の少なくとも一部を被覆する場合には、後述する手順で活物質含有層を作製した後に、エタノール等で希釈したケイ酸エチルを活物質含有層に含浸させ、乾燥することで、 SiO_2 などの無機系材料を含む被膜を形成することができる。

【0066】

続いて、作製した二次粒子と、ふっ素系バインダ及び粒子状導電材とを少なくとも含むスラリーを調製する。このスラリーの溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドンを使用する。ふっ素系バインダとしては、上述した材料を使用することができる。スラリーには、繊維状導電材を更に添加するのが好ましい。得られたスラリーをアルミニウム箔などの集電体に所望の目付で塗布し、塗膜を乾燥させる。塗膜を乾燥させる際は、例えば、 $110 \sim 130$ の温度で24時間~72時間に亘り真空乾燥させる。真空乾燥は、 120 で48時間に亘り実施するのが望ましい。こうして、集電体と集電体上に形成された活物質含有層とを具備する電極を作製することができる。

【0067】

<走査型電子顕微鏡-電子線マイクロプロブアナライザ(SEM-EPM)測定>
以下、観察対象の電極が、実施形態に係る電極であるか否かを判断するための測定方法を説明する。

【0068】

SEM-EPM測定は、以下の手順で放電状態にした電極に対して行う。ここで、放電状態とは、電池の場合はその電池の推奨充放電仕様に従って放電した後の状態を意味する。但し、電池の放電状態は、ここでは、電池のSOCが0%以上30%以下である状態を包含する。電池を放電状態にする場合、出荷後且つ未使用の電池を使用する。

【0069】

未使用の電池以外の電池に含まれる電極については、以下の手順に従って、電極を電池から取り出して、取り出した電極を放電に供する。なお、未使用の電池に含まれる電極も、電池から取り出して放電してもよい。まず、測定対象の電池を、アルゴンを充填したグローブボックス内で解体する。解体した電池から、電極を取り出す。取り出す際、対象の電極と対極と(例えば、負極と正極と)が接触しないように留意する。次に、取り出した電極を、例えば、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート溶媒で洗浄して、Li塩などを除去する。次いで、洗浄した電極を乾燥する。

【0070】

次に、乾燥後の電極を作用極とし、リチウム金属を対極及び参照極として用い、三極式電気化学セルを作製する。ここで、三極式電気化学セルの電解質は特に限定されるものではないが、例えば、体積比が1:1のエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの混合溶媒に 1 mol/L の六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させた溶液を用いることができる。

【0071】

このように準備した三極式電気化学セルを、作用極の電位が $3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に達するまで充電する。その後、このセルを、作用極の電位が $1.4\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に達するまで放電し、このときの電気容量 $C[\text{mAh}]$ を測定する。次に、作用極の電位が $2.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上 $2.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下の電位に達するまで充電する。なお、SOCを調整する際に流す電流の電流値は、 0.1 C 以上 1 C 以下の値とする。かくして、電極を放電状態にすることができる。

【0072】

上述した手順で放電状態とした電極を、例えば以下に説明する手順に従ってSEM-EPM測定に供する。この測定に使用する装置としては、特に限定されないが、例えばJEOJ社製のJXA-8230電子プローブマイクロアナライザ、又は、これと同等な機能を有する装置を用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

上述の通り放電させた電極を、厚さ方向に沿ってカッター等で切断して活物質含有層の断面を露出させた後、当該断面を、不活性雰囲気においてA r イオンミリングにて処理する。なお、厚さ方向とは、集電体と活物質含有層との積層方向である。その後、切断された電極を速やかに分析機器に搬入して、電極断面組織の観察を行う。

【 0 0 7 4 】

3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 倍の観察倍率で活物質含有層断面の二次電子像を観察すると、主に活物質としての一次粒子が凝集した、比較的大きい二次粒子を確認することができる。二次電子像において、活物質に相当する部分は白色に観察される。二次粒子内部を1 0 0 0 0 倍の観察倍率で詳細に観察すると、粒子内部には、活物質としての一次粒子のみならず、粒子状導電材及び繊維状導電材が凝集してなる導電材粒子（導電材で構成される二次粒子）も確認することができる。二次電子像において、導電材に相当する部分は灰色乃至黒色に観察される。なお、二次粒子に含まれる粒子状導電材及び繊維状導電材は、互いに凝集していなくてもよい。また、観察倍率を3 0 0 0 0 倍に上げて、二次粒子内部の活物質と、粒子状導電材又は繊維状導電材との界面にプローブを合わせて元素分析を行うと、同二次粒子内にナトリウム含有セルロース系バインダが存在するか否かを判断することができる。

10

【 0 0 7 5 】

上述の通り、活物質としての一次粒子、粒子状導電材、繊維状導電材及びナトリウム含有セルロース系バインダを観察することで、これらが凝集した二次粒子の存在の有無を判断することができる。

20

【 0 0 7 6 】

また、3 0 0 0 倍の観察倍率で活物質含有層断面の二次電子像を観察すると、二次粒子同士の間には、二次粒子内部に含まれる導電材粒子と比較して、より大きな塊状の導電材粒子が存在し得る。このような大きな塊状の導電材粒子が存在している部分は、二次粒子内部ではなく、二次粒子間であると判断することができる。このような大きな塊状の導電材粒子は存在していなくてもよい。1 0 0 0 0 倍の観察倍率で二次粒子間を詳細に観察することにより、二次粒子間において、少なくとも粒子状導電材が含まれていることを確認することができる。観察倍率を6 0 0 0 0 倍に上げて、二次粒子に含まれる活物質と、粒子状導電材との界面にプローブを合わせて元素分析を行うと、二次粒子間にふっ素系バインダが存在するか否かを判断することができる。

30

【 0 0 7 7 】

一方、元素分析によりスペクトル図を得ることができ、このスペクトル図に基づいて、二次粒子内部におけるフッ素（F）に対するナトリウム（Na）のスペクトル強度から算出される原子比Na / F、及び、二次粒子間におけるフッ素（F）に対するナトリウム（Na）のスペクトル強度から算出される原子比Na / Fを決定することができる。

【 0 0 7 8 】

以下、図1 0 ~ 図1 8を参照しながら、実施形態に係る電極の断面SEM像を示す。

図1 0は、実施形態に係る電極の一部を拡大して示す断面SEM像である。図1 0に係る電極は、後述する実施例1 1において作製された電極である。符号1 1 0で示す帯状の領域は、活物質含有層断面の一部である。符号1 1 1で示す帯状の領域は、集電体断面の一部である。

40

【 0 0 7 9 】

図1 1は、図1 0に係る電極の一部を拡大して示す断面SEM像である。図1 1に示すSEM像の観察倍率は5 0 0 0倍である。図1 1に示すSEM像において、白色に観察されている塊は、いずれも実施形態に係る二次粒子1 0である。当該二次粒子を作製する際には、バインダとして、活物質粒子表面を被覆しやすい性質を有するCMCを使用した。そのため、二次粒子表面の大部分はCMCを含むバインダにより被覆されており、白色に観察されている。

【 0 0 8 0 】

50

図 1 2 は、図 1 1 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 2 に示す S E M 像の観察倍率は 1 0 0 0 0 倍である。図 1 3 は、図 1 2 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 3 に示す S E M 像の観察倍率は 3 0 0 0 0 倍である。図 1 4 は、図 1 3 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 4 に示す S E M 像の観察倍率は 6 0 0 0 0 倍である。

【 0 0 8 1 】

図 1 3 によれば、符号 1 2 で示す粒子状導電材（ここではアセチレンブラック）の存在を確認することができる。活物質含有層が、複数の二次粒子 1 0 間において、1 つ以上の粒子状導電材 1 2 を含んでいることを確認できる。図 1 4 によれば、或る二次粒子 1 0 の内部に、少なくとも 1 つの一次粒子 1 1 が存在していることが確認できる。また、図 1 4 には、複数の二次粒子 1 0 間において、1 つ以上の繊維状導電材 1 3 が存在していることを確認できる。図示していないが、例えば図 1 3 に係る S E M 像に対して更に元素分析を行うと、二次粒子内にナトリウム含有セルロース系バインダが存在するか否かを判断することができる。また、例えば図 1 4 に係る S E M 像に対して更に元素分析を行うと、ふっ素系バインダが存在するか否かを判断することができる。

10

【 0 0 8 2 】

このように、S E M - E P M A 測定によって得られた S E M 像を観察し、必要に応じて、上述した導電材量の測定方法の項で得られた結果についても考慮することにより、観察対象の電極が、実施形態に係る電極か否かを判別することができる。

【 0 0 8 3 】

図 1 5 は、図 1 0 に係る電極の他の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 5 に示す S E M 像の観察倍率は 5 0 0 0 倍である。図 1 5 に示す S E M 像において、白色に観察されている塊は、いずれも実施形態に係る二次粒子 1 0 である。

20

【 0 0 8 4 】

図 1 6 は、図 1 5 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 6 に示す S E M 像の観察倍率は 1 0 0 0 0 倍である。図 1 7 は、図 1 6 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 7 に示す S E M 像の観察倍率は 3 0 0 0 0 倍である。図 1 8 は、図 1 7 に係る活物質含有層の一部を拡大して示す断面 S E M 像である。図 1 8 に示す S E M 像の観察倍率は 6 0 0 0 0 倍である。

【 0 0 8 5 】

図 1 7 によれば、符号 1 2 で示す粒子状導電材（ここではアセチレンブラック）の存在を確認することができる。活物質含有層が、複数の二次粒子 1 0 間において、1 つ以上の粒子状導電材 1 2 を含んでいることを確認できる。図 1 8 によれば、或る二次粒子 1 0 の内部に、少なくとも 1 つの一次粒子 1 1 が存在していることが確認できる。また、図 1 8 には、複数の二次粒子 1 0 間において、1 つ以上の繊維状導電材 1 3 が存在していることを確認できる。図示していないが、例えば図 1 7 に係る S E M 像に対して更に元素分析を行うと、二次粒子内にナトリウム含有セルロース系バインダが存在するか否かを判断することができる。また、例えば図 1 8 に係る S E M 像に対して更に元素分析を行うと、ふっ素系バインダが存在するか否かを判断することができる。

30

【 0 0 8 6 】

続いて、実施形態に係る電極が負極である場合と正極である場合とに分けて、使用され得る活物質及び集電体、並びに、電極密度の一例について述べる。まずは負極について説明する。

40

【 0 0 8 7 】

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能なものを使用することができ、例えば、炭素材料、黒鉛材料、リチウム合金材料、金属酸化物、及び金属硫化物を挙げることができる。負極活物質は、リチウムイオンの吸蔵放出電位が 1 V ~ 3 V (vs. Li/Li⁺) の範囲内にあるチタン酸化物を含むことが好ましい。負極活物質の種類は、1 種類又は 2 種類以上とすることができる。

【 0 0 8 8 】

50

チタン酸化物としては、例えば、ラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム（例えば $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $0 < y < 3$ ）、スピネル構造を有するチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $0 < x < 3$ ）、単斜晶型二酸化チタン（ TiO_2 ）、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、ホランダイト型チタン複合酸化物、単斜晶型ニオブチタン複合酸化物、及び直方晶型（orthorhombic）チタン含有複合酸化物が挙げられる。中でも、高い容量と高いレート性能を両立できる観点から、負極活物質は単斜晶型ニオブチタン複合酸化物を含むことが好ましい。負極活物質として単斜晶型ニオブチタン複合酸化物のみを含んでいてもよい。

【0089】

単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の例として、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_1\text{Nb}_{2-z}\text{M}_2\text{O}_{7+}$ で表される化合物が挙げられる。ここで、 M_1 は、 Zr 、 Si 、及び Sn からなる群より選択される少なくとも1つである。 M_2 は、 V 、 Ta 、及び Bi からなる群より選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ 、 $-0.3 < 0.3$ である。単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の具体例として、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ （ $0 < x < 5$ ）が挙げられる。

10

【0090】

単斜晶型ニオブチタン複合酸化物の他の例として、 $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_3\text{Nb}_{2-z}\text{O}_7$ で表される化合物が挙げられる。ここで、 M_3 は、 Mg 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 W 、 Ta 、及び Mo からなる群より選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ 、 $-0.3 < 0.3$ である。

20

【0091】

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

【0092】

負極活物質粒子は、その平均一次粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ N_2 吸着によるBET法での比表面積が $3 \text{m}^2/\text{g} \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内にあることが好ましい。これにより、電解質との親和性を高くすることができる。負極活物質粒子の平均一次粒子径は、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である。

30

【0093】

負極集電体は、負極活物質のリチウム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、 $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 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。

40

【0094】

また、負極集電体は、その表面に負極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、負極集電タブとして働くことができる。

【0095】

負極活物質含有層の密度（集電体を含まず）は、 $1.8 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.8 \text{g}/\text{cm}^3$ 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、 $2.1 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.6 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

【0096】

続いて、実施形態に係る電極が正極である場合について説明する。

50

【0097】

正極活物質としては、例えば、酸化物又は硫化物を用いることができる。正極は、正極活物質として、1種類の化合物を単独で含んでいてもよく、或いは2種類以上の化合物を組み合わせ含んでいてもよい。酸化物及び硫化物の例には、Li又はLiイオンを挿入及び脱離させることができる化合物を挙げることができる。

【0098】

このような化合物としては、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 $Li_xMn_2O_4$ 又は Li_xMnO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、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 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)、オリピン構造を有するリチウムリン酸化物 (例えば Li_xFePO_4 ; $0 < x < 1$ 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 Li_xCoPO_4 ; $0 < x < 1$)、硫酸鉄 ($Fe_2(SO_4)_3$)、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 ($Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z < 1$) が含まれる。

【0099】

上記のうち、正極活物質としてより好ましい化合物の例には、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 $Li_xMn_2O_4$; $0 < x < 1$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、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 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、リチウムリン酸鉄 (例えば Li_xFePO_4 ; $0 < x < 1$)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z < 1$) が含まれる。これらの化合物を正極活物質に用いると、正極電位を高めることができる。

【0100】

電池の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、 Li_xVPO_4F ($0 < x < 1$)、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。

【0101】

正極活物質の一次粒径は、100 nm以上1 μ m以下であることが好ましい。一次粒径が100 nm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 μ 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。

【0102】

正極活物質の比表面積は、 $0.1 m^2/g$ 以上 $10 m^2/g$ 以下であることが好ましい。 $0.1 m^2/g$ 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。 $10 m^2/g$ 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。

【0103】

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。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔の厚さは、5 μ m以上20 μ m以下であるこ

とが好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 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。

【0104】

正極集電体は、その表面に正極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、正極集電タブとして働くことができる。

【0105】

正極活物質含有層の密度(集電体を含まず)は、 $2.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。正極活物質含有層の密度がこの範囲内にある正極は、エネルギー密度と電解質の保持性とに優れている。正極活物質含有層の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

【0106】

以上説明した第1実施形態によると、電極が提供される。この電極は、活物質含有層を備える。活物質含有層は、二次粒子と、二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材とを含む。二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルロース系バインダとを含む。二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上である。活物質含有層に含まれる第2粒子状導電材の含有量は、二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上である。それ故、充放電サイクルが繰り返された場合であっても、二次粒子内部及び二次粒子間における導電パスが維持されやすく、且つ、電極製造時における電極の湾曲を抑制することができる。その結果、得られる電極における、箔切れ、しわ発生、活物質含有層の割れ及び活物質含有層の集電体からの剥離等を抑制することができる。従って、この電極は、優れたサイクル寿命特性を達成することができる。

【0107】

(第2実施形態)

第2実施形態によると、負極と、正極と、電解質とを含む二次電池が提供される。正極及び負極の少なくとも一方は、第1実施形態に係る電極である。二次電池が含む負極は、第1実施形態に係る電極でありうる。

【0108】

第2実施形態に係る二次電池は、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。負極、正極及びセパレータは、電極群を構成することができる。電解質は、電極群に保持され得る。

【0109】

また、第2実施形態に係る二次電池は、電極群及び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。

【0110】

さらに、第2実施形態に係る二次電池は、負極に電氣的に接続された負極端子及び正極に電氣的に接続された正極端子を更に具備することができる。

【0111】

第2実施形態に係る二次電池は、例えばリチウム二次電池であり得る。また、二次電池は、非水電解質を含んだ非水電解質二次電池を含む。

【0112】

以下、負極、正極、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。

【0113】

(1) 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。負極集電体及び負極活物質含有層は、それぞれ、第1実施形態に係る電極が含むことのできる集電体及び活物

10

20

30

40

50

質含有層であり得る。

【0114】

負極の詳細のうち、第1実施形態について説明した詳細と重複する部分は、省略する。

【0115】

負極は、例えば、第1実施形態に係る電極と同様の方法により作製することができる。

【0116】

(2) 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。正極集電体及び正極活物質含有層は、それぞれ、第1実施形態に係る電極が含むことのできる集電体及び活物質含有層であり得る。

【0117】

(3) 電解質

電解質としては、例えば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、溶質としての電解質塩を有機溶媒に溶解することにより調製される。なお、ここでいう液状非水電解質とは、常温(例えば、20)及び1気圧で液体である非水電解質をいう。電解質塩の濃度は、1 mol/L以上3 mol/L以下であることが好ましく、0.5 mol/L以上2.5 mol/L以下であることがより好ましい。

【0118】

電解質塩の例には、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、六フッ化アンチモンリチウム(LiSbF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]、ビスペンタフルオロエタンスルホニルイミドリチウム[Li(C₂F₅SO₂)₂N]、ビスオキサトホウ酸リチウム[LiB(C₂O₄)₂]、ジフルオロ(トリフルオロ-2-オキシド-2-トリフルオロ-メチルプロピオナト(2-)-0,0)ホウ酸リチウム[LiBF₂(OCOC(CF₃)₂)]のようなリチウム塩、及び、これらの混合物が含まれる。電解質塩は、高電位でも酸化し難いものであることが好ましく、LiBF₄又はLiPF₆が最も好ましい。

【0119】

有機溶媒の例には、プロピレンカーボネート(propylene carbonate; PC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate; EC)、ビニレンカーボネート(vinylene carbonate; VC)のような環状カーボネート; ジエチルカーボネート(diethyl carbonate; DEC)、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate; DMC)、メチルエチルカーボネート(methyl ethyl carbonate; MEC)のような鎖状カーボネート; テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran; THF)、2メチルテトラヒドロフラン(2-methyl tetrahydrofuran; 2MeTHF)、ジオキソラン(dioxolane; DOX)のような環状エーテル; ジメトキシエタン(dimethoxy ethane; DME)、ジエトキシエタン(diet hoxy ethane; DEE)のような鎖状エーテル; -ブチロラクトン(-butyrolactone; GBL)、アセトニトリル(acetonitrile; AN)、及びスルホラン(sulfolane; 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。

【0120】

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(polyvinylidene fluoride; PVdF)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile; PAN)、ポリエチレンオキシド(polyethylene oxide; PEO)、又はこれらの混合物が含まれる。

【0121】

或いは、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。

【0122】

10

20

30

40

50

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、電解質塩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、二次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。

【0123】

高分子固体電解質は、電解質塩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。

【0124】

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。

【0125】

（4）セパレータ

セパレータは、例えば、ポリエチレン（polyethylene；PE）、ポリプロピレン（polypropylene；PP）、セルロース、若しくはポリフッ化ビニリデン（polyvinylidene fluoride；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。

【0126】

（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。

【0127】

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。

【0128】

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（polypropylene；PP）、ポリエチレン（polyethylene；PE）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate；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。

【0129】

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。

【0130】

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100質量ppm以下であることが好ましい。

【0131】

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、電池寸法や電池の用途に応じて適宜選択することができる。

【0132】

（6）負極端子

負極端子は、上述の負極活物質のLi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することができる。具体的には、負極端子の材料として

10

20

30

40

50

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。

【0133】

(7) 正極端子

正極端子は、リチウムの酸化還元電位に対し3V以上4.5V以下の電位範囲(v s . 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することができる。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。

10

【0134】

次に、第2実施形態に係る二次電池について、図面を参照しながらより具体的に説明する。

【0135】

図3は、第2実施形態に係る二次電池の一例を概略的に示す断面図である。図4は、図3に示す二次電池のA部を拡大した断面図である。

【0136】

図3及び図4に示す二次電池100は、図3に示す袋状外装部材2と、図3及び図4に示す電極群1と、図示しない電解質とを具備する。電極群1及び電解質は、袋状外装部材2内に収納されている。電解質(図示しない)は、電極群1に保持されている。

20

【0137】

袋状外装部材2は、2つの樹脂層とこれらに介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。

【0138】

図3に示すように、電極群1は、扁平状の捲回型電極群である。扁平状で捲回型である電極群1は、図4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。

30

【0139】

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、捲回型の電極群1の最外殻に位置する部分は、図4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。

【0140】

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。

【0141】

図3に示すように、負極端子6及び正極端子7は、捲回型の電極群1の外周端近傍に位置している。この負極端子6は、負極集電体3aの最外殻に位置する部分に接続されている。また、正極端子7は、正極集電体5aの最外殻に位置する部分に接続されている。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の内面には、熱可塑性樹脂層が設置されており、これが熱融着されていることにより、開口部が閉じられている。

40

【0142】

第2実施形態に係る二次電池は、図3及び図4に示す構成の二次電池に限らず、例えば図5及び図6に示す構成の電池であってもよい。

【0143】

図5は、第2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である。

50

図 6 は、図 5 に示す二次電池の B 部を拡大した断面図である。

【 0 1 4 4 】

図 5 及び図 6 に示す二次電池 1 0 0 は、図 5 及び図 6 に示す電極群 1 と、図 5 に示す外装部材 2 と、図示しない電解質とを具備する。電極群 1 及び電解質は、外装部材 2 内に収納されている。電解質は、電極群 1 に保持されている。

【 0 1 4 5 】

外装部材 2 は、2 つの樹脂層とこれらに介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。

【 0 1 4 6 】

電極群 1 は、図 6 に示すように、積層型の電極群である。積層型の電極群 1 は、負極 3 と正極 5 とをその間にセパレータ 4 を介在させながら交互に積層した構造を有している。

10

【 0 1 4 7 】

電極群 1 は、複数の負極 3 を含んでいる。複数の負極 3 は、それぞれが、負極集電体 3 a と、負極集電体 3 a の両面に担持された負極活物質含有層 3 b とを備えている。また、電極群 1 は、複数の正極 5 を含んでいる。複数の正極 5 は、それぞれが、正極集電体 5 a と、正極集電体 5 a の両面に担持された正極活物質含有層 5 b とを備えている。

【 0 1 4 8 】

各負極 3 の負極集電体 3 a は、その一辺において、いずれの表面にも負極活物質含有層 3 b が担持されていない部分 3 c を含む。この部分 3 c は、負極集電タブとして働く。図 6 に示すように、負極集電タブとして働く部分 3 c は、正極 5 と重なっていない。また、複数の負極集電タブ（部分 3 c）は、帯状の負極端子 6 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 6 の先端は、外装部材 2 の外部に引き出されている。

20

【 0 1 4 9 】

また、図示しないが、各正極 5 の正極集電体 5 a は、その一辺において、いずれの表面にも正極活物質含有層 5 b が担持されていない部分を含む。この部分は、正極集電タブとして働く。正極集電タブは、負極集電タブ（部分 3 c）と同様に、負極 3 と重なっていない。また、正極集電タブは、負極集電タブ（部分 3 c）に対し電極群 1 の反対側に位置する。正極集電タブは、帯状の正極端子 7 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 7 の先端は、負極端子 6 とは反対側に位置し、外装部材 2 の外部に引き出されている。

【 0 1 5 0 】

第 2 実施形態に係る二次電池は、第 1 実施形態に係る電極を含んでいる。それ故、第 2 実施形態に係る二次電池は、優れたサイクル寿命性能を示すことができる。

30

【 0 1 5 1 】

（第 3 実施形態）

第 3 実施形態によると、組電池が提供される。第 3 実施形態に係る組電池は、第 2 実施形態に係る二次電池を複数個具備している。

【 0 1 5 2 】

第 3 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。

【 0 1 5 3 】

次に、第 3 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。

40

【 0 1 5 4 】

図 7 は、第 3 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 7 に示す組電池 2 0 0 は、5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e と、4 つのバスバー 2 1 と、正極側リード 2 2 と、負極側リード 2 3 とを具備している。5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e のそれぞれは、第 2 実施形態に係る二次電池である。

【 0 1 5 5 】

バスバー 2 1 は、例えば、1 つの単電池 1 0 0 a の負極端子 6 と、隣に位置する単電池 1 0 0 b 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 7 の組電池 2 0 0 は、5 直列

50

の組電池である。

【 0 1 5 6 】

図 7 に示すように、5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e のうち、左端に位置する単電池 1 0 0 a 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 a ~ 1 0 0 e うち、右端に位置する単電池 1 0 0 e 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 5 7 】

第 3 実施形態に係る組電池は、第 2 実施形態に係る二次電池を具備する。従って、この組電池は優れたサイクル寿命性能を示すことができる。

【 0 1 5 8 】

(第 4 実施形態)

第 4 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 3 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 3 実施形態に係る組電池の代わりに、単一の第 2 実施形態に係る二次電池を具備していてもよい。

【 0 1 5 9 】

第 4 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、二次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 6 0 】

また、第 4 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、外部に二次電池からの電流を出力するため、及び / 又は二次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 6 1 】

次に、第 4 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 6 2 】

図 8 は、第 4 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 9 は、図 8 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 6 3 】

図 8 及び図 9 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 6 4 】

図 8 に示す収容容器 3 1 は、長方形の底面を有する有底角型容器である。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、矩形型の形状を有する。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 6 5 】

組電池 2 0 0 は、複数の単電池 1 0 0 と、正極側リード 2 2 と、負極側リード 2 3 と、粘着テープ 2 4 とを備えている。

【 0 1 6 6 】

単電池 1 0 0 は、図 3 及び図 4 に示す構造を有している。複数の単電池 1 0 0 の少なくとも 1 つは、第 2 実施形態に係る二次電池である。複数の単電池 1 0 0 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 1 0 0 の各々は、図 9 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 1 0 0 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て接続

10

20

30

40

50

されていてもよい。複数の単電池 100 を並列接続すると、直列接続した場合と比較して、電池容量が増大する。

【0167】

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。

【0168】

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。

10

【0169】

プリント配線基板 34 は、収容容器 31 の内側面のうち、一方の短辺方向の面に沿って設置されている。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 が延出す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。

【0170】

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。

20

【0171】

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。

【0172】

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。

30

【0173】

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。

40

【0174】

保護シート 33 は、収容容器 31 の長辺方向の両方の内側面と、組電池 200 を介してプリント配線基板 34 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 33 は、例えば、樹脂又はゴムからなる。

【0175】

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。

50

【0176】

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よく、正極電位又は負極電位を検出してよい。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。

【0177】

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。

10

【0178】

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。

20

【0179】

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。

【0180】

このような電池パックは、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。この電池パックは、具体的には、例えば、電子機器の電源、定置用電池、各種車両の車載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。この電池パックは、車載用電池として特に好適に用いられる。

30

【0181】

第4実施形態に係る電池パックは、第2実施形態に係る二次電池又は第3実施形態に係る組電池を備えている。それ故、この電池パックは優れたサイクル寿命性能を示すことができる。

【0182】

〔実施例〕

以下に実施例を説明するが、実施形態は、以下に記載される実施例に限定されるものではない。

40

【0183】

下記実施例1-11及び比較例1-6では、負極の単極試験を行った。下記実施例12及び13、並びに、比較例7及び8では、正極の単極試験を行った。

【0184】

(実施例1)

<負極の作製>

市販の酸化物質試薬 Nb_2O_5 の粉末と TiO_2 の粉末とを、チタンに対するニオブのモル比が2になるようにそれぞれ秤量し、乳鉢を用いて混合した。この混合物を電気炉に入れ、1150の温度で延べ20時間焼成した。こうして、ニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 を得た。

50

【 0 1 8 5 】

活物質として、上記で合成した活物質 (Nb_2TiO_7) と、第 1 粒子状導電材としてアセチレンブラック (A B) と、第 1 繊維状導電材として単層カーボンナノチューブと、ナトリウム含有セルロース系バインダとしてカルボキシメチルセルロースとを混合した。これら材料の混合比は、それぞれ、100 : 3 : 0.1 : 2 とした。この混合物に水を加えて、固形分が 20% の懸濁液を得た。噴霧乾燥機 (例えば日本ビュッヒ製、B 2 9 0) を用いて、この懸濁液をスプレードライに供して二次粒子を得た。スプレードライの際の条件は、入り口温度 140、送液速度 3 c c / m i n とした。

【 0 1 8 6 】

この二次粒子粉末と、第 2 粒子状導電材としてアセチレンブラックと、第 2 繊維状導電材として単層カーボンナノチューブと、ふっ素系バインダとしてのポリフッ化ビニリデン (P V D F) とを、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中に分散させてスラリーを調製した。これら材料の混合比は、N M P を除いて、それぞれ 100 : 3 : 0.1 : 2 とした。

10

【 0 1 8 7 】

同スラリーを、アルミニウム箔から成る集電体の両面にブレードを用いて塗布した後、塗膜を乾燥させた。その後、電極密度 (アルミニウム箔を除く電極部分) が $2.6 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるようにプレス成形を行った後、真空中、130 で 12 時間に亘り塗膜を乾燥させて電極を得た。

【 0 1 8 8 】

(実施例 2 - 4)

活物質含有層に含まれる複数の二次粒子が含む、第 1 粒子状導電材及び第 1 繊維状導電材の含有量を、表 1 に示す通り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電極を作製した。

20

【 0 1 8 9 】

(実施例 5)

二次粒子を作製する際に、使用するバインダをポリアクリル酸ナトリウム (P A - N a) 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電極を作製した。

【 0 1 9 0 】

(実施例 6)

二次粒子を作製する際に、使用するバインダをポリアクリル酸ナトリウムに変更したことを除いて、実施例 2 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

30

【 0 1 9 1 】

(実施例 7)

下記に示す通りに二次粒子を作製したことを除いて、実施例 1 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【 0 1 9 2 】

二次粒子を作製する際、懸濁液中における活物質 (Nb_2TiO_7)、アセチレンブラック (A B)、単層カーボンナノチューブ及びカルボキシメチルセルロースの混合比を 100 : 3 : 0.1 : 2 とし、更に、活物質 100 質量部に対して 1 質量部の多層カーボンナノチューブと、6 質量部のマルトースとを懸濁液に加えた。得られた懸濁液を実施例 1 と同様の条件でスプレードライに供した後、非酸化雰囲気下において、700 の温度で 3 時間に亘り静置した。こうして得られた二次粒子粉末を透過電子顕微鏡 (T E M : T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e) にて観察したところ、二次粒子表面の少なくとも一部がカーボンを含む被膜により被覆されていた。

40

【 0 1 9 3 】

(実施例 8)

まず、実施例 1 と同様の方法でニオブチタン複合酸化物 Nb_2TiO_7 を得た。次に、二次粒子を作製する際、懸濁液中における活物質 (Nb_2TiO_7)、アセチレンブラック (A B)、単層カーボンナノチューブ及びカルボキシメチルセルロースの混合比を 10

50

0 : 3 : 0 . 1 : 2 とし、更に、活物質 1 0 0 質量部に対して 1 質量部の多層カーボンナノチューブを懸濁液に加えた。得られた懸濁液を実施例 1 と同様の条件でスプレードライに供して、二次粒子を得た。

【 0 1 9 4 】

得られた二次粒子粉末を用いて、実施例 1 と同様の方法で電極を作製した。その後、当該電極を、縮合シリケート（多摩化学、シリケート 4 0 ）をエタノールで 5 倍に希釈した溶液に浸漬させた後、乾燥させて、実施例 8 に係る電極を得た。得られた活物質含有層の表面を T E M で観察したところ、二次粒子表面の少なくとも一部がシリカ（ $S i O_2$ ）で被覆されていた。（シリカ含有量は、セルを分解・洗浄して電極を取り出し、その電極の化学分析（例えば ICP 発光分析）により、活物質に対する Si 量を算出することで測定できる。）

10

【 0 1 9 5 】

（実施例 9）

活物質含有層に含まれる複数の二次粒子が含む、第 1 繊維状導電材の含有量を、表 1 に示す通り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電極を作製した。

【 0 1 9 6 】

（実施例 1 0）

活物質含有層（二次粒子間）が含む第 2 繊維状導電材の使用を省略したことを除いて、実施例 1 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【 0 1 9 7 】

（実施例 1 1）

二次粒子を作製する際に、スプレードライ法の代わりに乾燥・粉砕法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電極を作製した。乾燥・粉砕法は、以下の手順で行った。まず、固形分を 2 0 % から 6 0 % に変更したことを除いて実施例 1 と同様に懸濁液を作製した。次に、当該懸濁液を、大気雰囲気中 2 0 ~ 8 0 の環境下において乾燥に供して、水を蒸発させた。次に、得られた固形分を粉砕し、分級処理を行って、1 0 μm 以下の活物質粒子を得た。当該活物質粒子は、実施形態に係る二次粒子及び一次粒子を含んでいた。

20

【 0 1 9 8 】

（比較例 1）

二次粒子を作製する際に、第 1 粒子状導電材及び第 1 繊維状導電材の使用を省略したことを除いて、実施例 1 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

30

【 0 1 9 9 】

（比較例 2）

二次粒子を作製する際に、アセチレンブラックの含有量及び多層カーボンナノチューブの含有量を表 1 に示す通り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電極を作製した。

【 0 2 0 0 】

（比較例 3）

活物質含有層（二次粒子間）が含むアセチレンブラックの含有量を、二次粒子 1 0 0 質量部に対して 2 質量部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電極を作製した。

40

【 0 2 0 1 】

（比較例 4）

二次粒子を作製する際に、使用するバインダをポリアクリル酸ナトリウムに変更し、且つ、第 1 繊維状導電材の使用を省略したことを除いて、実施例 1 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【 0 2 0 2 】

（比較例 5）

二次粒子を作製する際に、使用するバインダをポリアクリル酸ナトリウムに変更し、且

50

つ、アセチレンブラックの含有量を、活物質 100 質量部に対して 1 質量部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電極を作製した。

【0203】

(比較例 6)

二次粒子を作製する際に、単層カーボンナノチューブの使用を省略したことを除いて、実施例 1 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【0204】

(実施例 12)

<正極の作製>

活物質をリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (NCM523 ; LiNiCoMnO_2 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=5:2:3$) 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電極を作製した。

10

【0205】

(実施例 13)

活物質をリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (NCM523 ; LiNiCoMnO_2 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=5:2:3$) に変更したことを除いて、実施例 5 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【0206】

(比較例 7)

二次粒子を作製する際に、単層カーボンナノチューブの使用を省略したことを除いて、実施例 11 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

20

【0207】

(比較例 8)

二次粒子を作製する際に、単層カーボンナノチューブの使用を省略したことを除いて、実施例 12 に記載したのと同様の方法で電極を作製した。

【0208】

<単極試験用電池の作製>

以下に説明する方法で 3 極式セルを作製し、放電容量維持率 (サイクル寿命特性) を測定した。

【0209】

各例において作製した負極又は正極を $2 \times 2 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、作用極とした。Li 金属を $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、対極とした。作用極及び対極を、ガラスフィルター (セパレータ) を介して対向させた。更に、作用極と対極とに触れぬように、ガラスフィルターに、リチウム金属を参照極として挿入した。これら電極を 3 極式ガラスセルに入れ、作用極、対極及び参照極の夫々をガラスセルの端子に接続した。

30

【0210】

また、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 1 : 2 の体積比で混合した溶媒に、 1 mol/L の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させて、電解液を調製した。調製した電解液 25 mL をガラスセルに注ぎ、セパレータ及び各電極に対して電解液を十分に含浸させた。この状態でガラスセルを密閉し、単極試験用電池を作製した。

40

【0211】

<電気化学測定>

作用極として負極を用いた単極試験用電池 (実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 6) を、それぞれ 25 の恒温槽内に配置し、初回充放電を 0.2 C レートで行った後、 45 の恒温槽内に移動して、サイクル特性評価に供した。充放電の電位範囲は、金属リチウム電極基準で $1.0 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$ とした。

【0212】

サイクル試験は、 1.0 C での充電及び 1.0 C での放電を 1 サイクルとし、各放電において放電容量を測定した。また、各充電及び各放電後には、10 分間、評価用セルを静置した。このサイクル試験を 100 サイクル行い、1 サイクル目の容量に対する維持率を

50

調べた。具体的には、1 サイクル目の1 C 放電容量を100%として、これに対する100 サイクル目の1 C 放電容量の割合を算出し、サイクル試験後の放電容量維持率(%)を求めた。この容量維持率は、サイクル寿命特性を評価する指標となる。

【0213】

同様の試験を、作用極として正極を用いた単極試験用電池(実施例12及び13、並びに、比較例7及び8)についても行った。これらのガラスセルでの充放電の電位範囲は、金属リチウム電極基準で3.0V~4.3Vの電位範囲とした。

【0214】

以上の結果を表1及び表2に示す。下記表1及び表2において、「二次粒子内」の列に示している各材料の含有量は、複数の二次粒子に含まれる活物質の含有量を100質量部とした場合における質量部である。「二次粒子間」の列に示している各材料の含有量は、活物質含有層に含まれる複数の二次粒子の含有量を100質量部とした場合における質量部である。「第1繊維状導電材」の列の下方に記載の「単層CNT」及び「多層CNT」の列には、複数の二次粒子内に「第1繊維状導電材」として含まれる単層カーボンナノチューブの含有量及び多層カーボンナノチューブの含有量をそれぞれ示している。「表面被覆」の列において、ハイフンを示している例は、二次粒子表面に無機系材料による被覆を有していなかったことを示している。

【0215】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1	活物質種類	二次粒子内						二次粒子間						容量維持率 (%)	
		ハインダ			第1繊維状導電材			ハインダ			第2繊維状導電材				
		種類	含有量	種別	含有量	単層CNT	多層CNT	種類	含有量	種別	含有量	単層CNT	多層CNT		
実施例1	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	95
実施例2	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	2	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	94
実施例3	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0	2	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	93
実施例4	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	1	0.1	1	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	94
実施例5	Nb ₂ TiO ₇	PA-Na	2	AB	3	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	94
実施例6	Nb ₂ TiO ₇	PA-Na	2	AB	2	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	93
実施例7	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	1	カーボン	PVDF	2	AB	3	0.1	0	97
実施例8	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	1	SiO ₂	PVDF	2	AB	3	0.1	0	96
実施例9	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0	1	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	60
実施例10	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0	0	67
実施例11	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	90
比較例1	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	-	0	0	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	20
比較例2	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	1	0	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	40
比較例3	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0.1	0	-	PVDF	2	AB	2	0.1	0	43
比較例4	Nb ₂ TiO ₇	PA-Na	2	AB	3	0	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	40
比較例5	Nb ₂ TiO ₇	PA-Na	2	AB	1	0.1	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	38
比較例6	Nb ₂ TiO ₇	CMC	2	AB	3	0	0	-	PVDF	2	AB	3	0.1	0	50

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2	活物質種類	二次粒子内						二次粒子間						容量維持率 (%)	
		バインダ		第1粒子状導電材		第1繊維状導電材		バインダ		第2粒子状導電材		第2繊維状導電材			
		種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量		
実施例12	NCM523	CMC	2	AB	3	0.1	-	PVDF	2	AB	3	0	0	0	96
実施例13	NCM523	PA-Na	2	AB	3	0.1	-	PVDF	2	AB	3	0	0	0	95
比較例7	NCM523	CMC	2	AB	3	0	-	PVDF	2	AB	3	0	0	0	80
比較例8	NCM523	PA-Na	2	AB	3	0	-	PVDF	2	AB	3	0	0	0	78

10

20

30

40

【0217】

実施例1～13に示しているように、実施形態に係る電極は、負極として作動する場合も、正極として作動する場合も、優れた容量維持率を達成可能である。

【0218】

比較例1に示す通り、二次粒子内に第1粒子状導電材も第1繊維状導電材も存在しない場合、二次粒子間において十分な量の導電材が存在していたとしても、容量維持率は劣っている。比較例2及び5に示す通り、二次粒子が含む第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量が、2.0質量部未満である場合、容量維持率は劣っている。比較例3に示す通り、二次粒子間に存在する第2粒子状導電材の量が2.5質量部未満である場合、二次

50

粒子が含む第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量が2.0質量部以上であったとしても、容量維持率は劣っている。比較例4及び6に示す通り、二次粒子内に十分な量で第1粒子状導電材が含まれていても、第1粒子状導電材が含まれていない場合には、容量維持率は劣っている。

【0219】

実施例3と9との対比から分かるように、二次粒子が単層カーボンナノチューブを含まない場合には、多層カーボンナノチューブを2.0質量部以上含むことが好ましい。実施例1と10との対比から分かるように、活物質含有層は、二次粒子間において、第2繊維状導電材を更に含むことが好ましい。ふっ素系バインダであるPVDfは、電極の反りを抑制できるが、その代わりに、CMCと比較して活物質粒子間の結着力が劣る傾向にある。そのため、二次粒子間のバインダとしてPVDfを使用した場合には、二次粒子間の導電材として、粒子状導電材のみならず繊維状導電材も使用することにより、充放電サイクルを繰り返すことによる導電パスの減少を抑制することができる。

10

【0220】

以上に説明した少なくとも一つ実施形態及び実施例によると、電極が提供される。この電極は、活物質含有層を備える。活物質含有層は、二次粒子と、二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材とを含む。二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルロース系バインダとを含む。二次粒子に含まれる第1粒子状導電材及び第1繊維状導電材の総量は、活物質100質量部に対して2.0質量部以上である。活物質含有層に含まれる第2粒子状導電材の含有量は、二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上である。それ故、充放電サイクルが繰り返された場合であっても、二次粒子内部及び二次粒子間の導電パスが維持されやすく、且つ、電極製造時における電極の湾曲を抑制することができる。その結果、得られる電極における、箔切れ、しわ発生、活物質含有層の割れ及び活物質含有層の集電体からの剥離等を抑制することができる。従って、この電極は、優れたサイクル寿命特性を達成することができる。

20

【0221】

本発明のいくつか実施形態を説明したが、これら実施形態は、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、本願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。

30

[1] 活物質含有層を備える電極であって、

前記活物質含有層は、二次粒子と、前記二次粒子間に存在する、ふっ素系バインダ及び第2粒子状導電材とを含み、

前記二次粒子は、活物質としての一次粒子と、第1粒子状導電材と、第1繊維状導電材と、ナトリウム含有セルロース系バインダとを含み、

前記二次粒子に含まれる前記第1粒子状導電材及び前記第1繊維状導電材の総量は、前記活物質100質量部に対して2.0質量部以上であり、

40

前記活物質含有層に含まれる前記第2粒子状導電材の含有量は、前記二次粒子100質量部に対して2.5質量部以上である電極。

[2] 前記活物質含有層は、前記二次粒子間において、第2繊維状導電材を更に含む[1]に記載の電極。

[3] 前記二次粒子は、前記活物質100質量部に対して前記第1粒子状導電材を1質量部～5質量部の範囲内で含む[1]又は[2]に記載の電極。

[4] 前記二次粒子は、前記活物質100質量部に対して前記第1繊維状導電材を0.5質量部～5質量部の範囲内で含む[1]～[3]の何れか1項に記載の電極。

[5] 前記ナトリウム含有セルロース系バインダは、水溶性高分子材料である[1]～[4]の何れか1項に記載の電極。

50

〔 6 〕 前記ナトリウム含有セルロース系バインダは、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びポリアクリル酸ナトリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種である〔 1 〕～〔 5 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 7 〕 前記ふっ素系バインダは、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種である〔 1 〕～〔 6 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 8 〕 前記第 1 粒子状導電材は、カーボンブラック及びグラファイトからなる群より選択される少なくとも 1 種である〔 1 〕～〔 7 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 9 〕 前記第 1 繊維状導電材は、気相成長カーボン繊維及びカーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも 1 種である〔 1 〕～〔 8 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 10 〕 前記活物質含有層の断面に対する走査型電子顕微鏡 - 電子線マイクロプローブアナライザ測定による元素分析の結果、前記二次粒子の内部におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na / F は、前記二次粒子間におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na / F と比較して大きい〔 1 〕～〔 9 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 11 〕 前記二次粒子の内部におけるフッ素 (F) に対するナトリウム (Na) のスペクトル強度から算出される原子比 Na / F は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 の範囲内にある〔 1 〕～〔 10 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 12 〕 前記二次粒子の表面の少なくとも一部は、無機系材料により被覆されている〔 1 〕～〔 11 〕の何れか 1 項に記載の電極。

〔 13 〕 負極と、正極と、電解質とを具備する二次電池であって、

前記負極及び前記正極の少なくとも一方は、〔 1 〕～〔 12 〕の何れか 1 項に記載の電極である二次電池。

〔 14 〕 〔 13 〕に記載の二次電池を具備する電池パック。

〔 15 〕 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〔 14 〕に記載の電池パック。

【符号の説明】

【 0 2 2 2 】

1 ... 電極群、 2 ... 外装部材、 3 ... 負極、 3 a ... 負極集電体、 3 b ... 負極活物質含有層、 3 c ... 負極集電タブ、 4 ... セパレータ、 5 ... 正極、 5 a ... 正極集電体、 5 b ... 正極活物質含有層、 6 ... 負極端子、 7 ... 正極端子、 10 ... 二次粒子、 11 ... 一次粒子、 12 ... 粒子状導電材、 13 ... 繊維状導電材、 14 ... ナトリウム含有セルロース系バインダ、 15 ... ふっ素系バインダ、 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、 50 ... 造粒体、 100 ... 二次電池、 200 ... 組電池、 300 ... 電池パック、 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、 348 a ... プラス側配線、 348 b ... マイナス側配線。

10

20

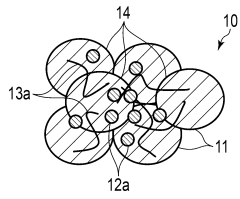
30

40

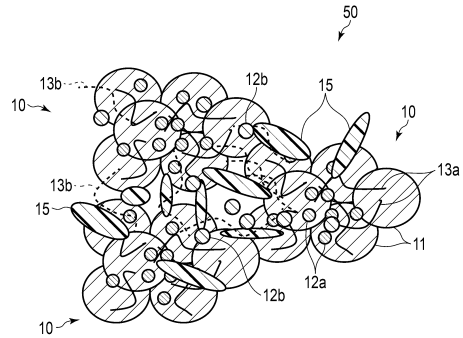
50

【 図面 】

【 図 1 】

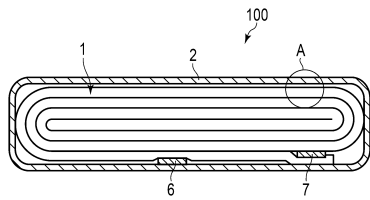


【 図 2 】

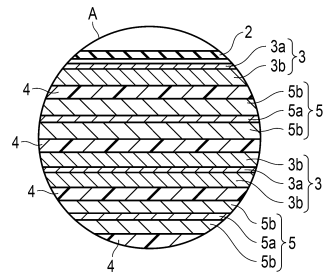


10

【 図 3 】



【 図 4 】



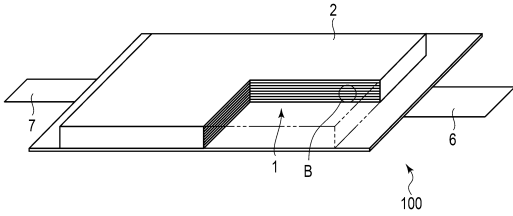
20

30

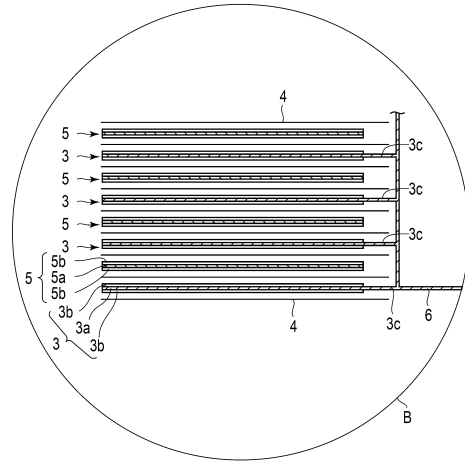
40

50

【 図 5 】



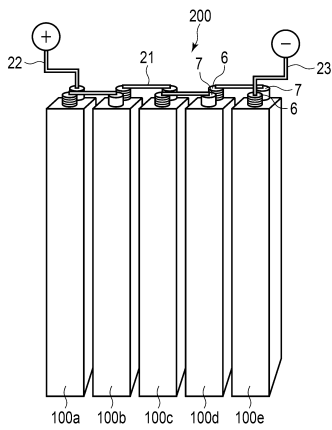
【 図 6 】



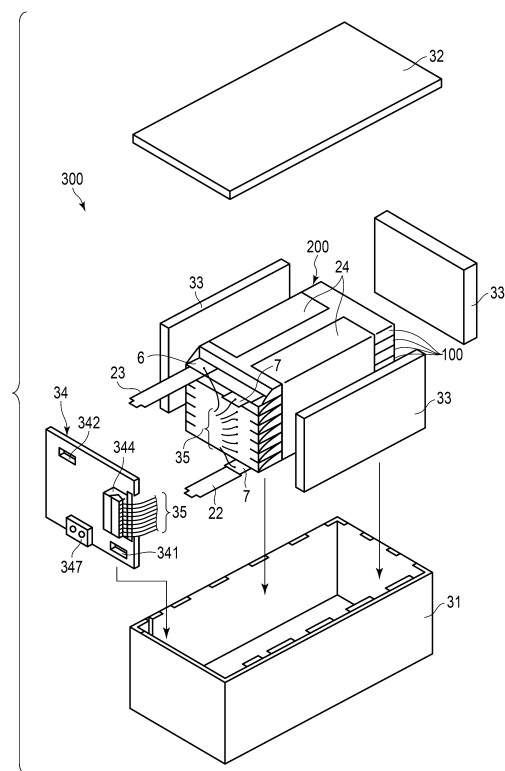
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

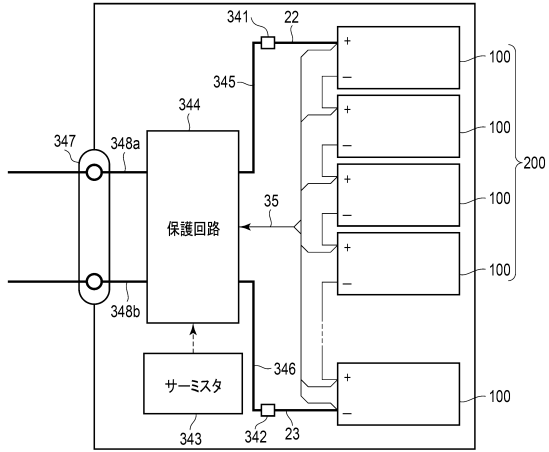


30

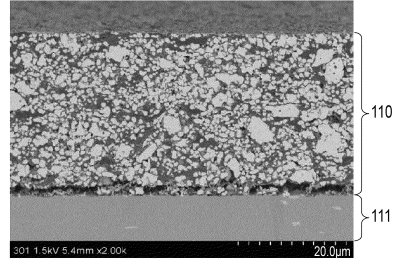
40

50

【 図 9 】



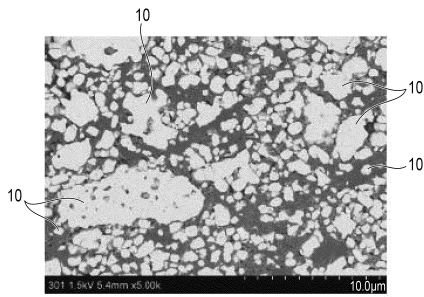
【 図 1 0 】



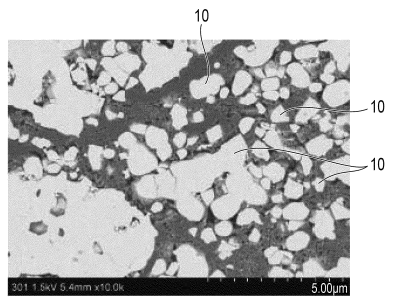
10

20

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

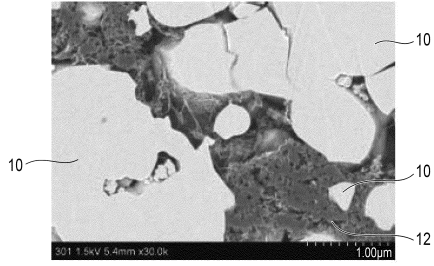


30

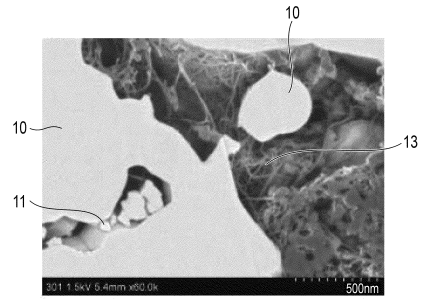
40

50

【 図 1 3 】

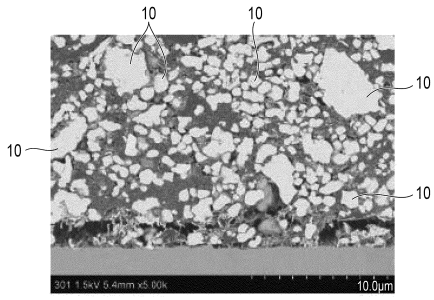


【 図 1 4 】

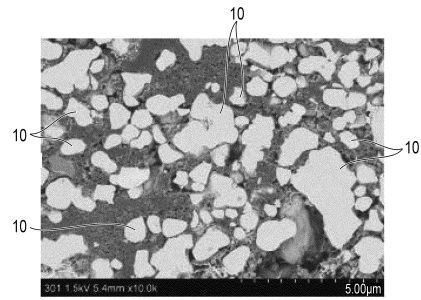


10

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



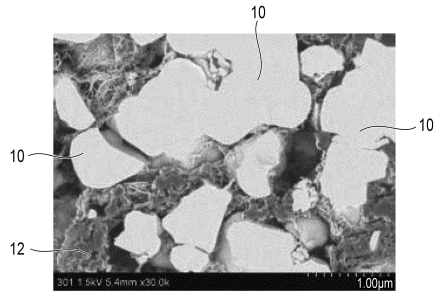
20

30

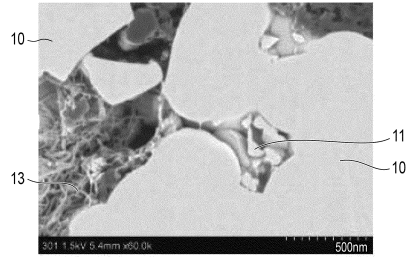
40

50

【 図 17 】



【 図 18 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 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 西尾 尚己
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 大谷 夏希
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 粕壁 隆敏
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
審査官 松嶋 秀忠
(56)参考文献 国際公開第2018/146865(WO, A1)
国際公開第2018/110386(WO, A1)
国際公開第2009/081704(WO, A1)
特開2009-043514(JP, A)
特表2015-502025(JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/02-62