

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6554978号
(P6554978)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058

請求項の数 17 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-151230 (P2015-151230)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成27年7月30日 (2015.7.30)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2017-33722 (P2017-33722A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成29年2月9日 (2017.2.9)	(74) 代理人	100082762
審査請求日	平成29年11月17日 (2017.11.17)		弁理士 杉浦 正知
		(74) 代理人	100123973
			弁理士 杉浦 拓真
		(72) 発明者	田村 崇
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	小林 典仁
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、
炭素材料、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種の第1の負極活物質を含む負極と、
電解液と、高分子化合物と、炭素材料、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種の第2の負極活物質とを含む電解質層とを備え、
前記電解液および前記第2の負極活物質は、前記高分子化合物により保持されている電池。

【請求項2】

前記高分子化合物は、フッ素を含む高分子化合物である請求項1に記載の電池。

【請求項3】

前記電解質層に含まれる前記第2の負極活物質と前記負極に含まれる前記第1の負極活物質とは、組成が異なる請求項1に記載の電池。

【請求項4】

前記電解質層は、絶縁性材料および導電助剤のうちの少なくとも1種をさらに含んでいる請求項1に記載の電池。

【請求項5】

前記第2の負極活物質は、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) およびチタン酸リチウムのう

ちの少なくとも1種を含む請求項1に記載の電池。

【請求項6】

前記電解質層に含まれる前記第2の負極活物質は、炭素材料を含み、該炭素材料は、比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の黒鉛である請求項1に記載の電池。

【請求項7】

前記電解質層は、前記正極および前記負極の一方の電極に隣接し、他方の電極から離間している請求項1に記載の電池。

【請求項8】

前記電解質層は、前記正極に隣接する第1電解質層と、前記負極に隣接する第2電解質層とを備え、

前記第1電解質層および前記第2電解質層の一方が、前記電解液と、前記高分子化合物と、前記第2の負極活物質とを含む請求項1に記載の電池。

10

【請求項9】

前記電解質層は、前記正極に隣接する第1電解質層と、前記負極に隣接する第2電解質層とを備え、

前記第1電解質層および前記第2電解質層の両方が、前記電解液と、前記高分子化合物と、前記第2の負極活物質とを含む請求項1に記載の電池。

【請求項10】

セパレータをさらに備え、

前記電解質層は、前記負極と前記セパレータとの間、または前記負極と前記セパレータとの間に設けられている請求項1に記載の電池。

20

【請求項11】

セパレータをさらに備え、

前記電解質層は、前記セパレータ、前記正極または前記負極上に形成されている請求項1に記載の電池。

【請求項12】

前記第2の負極活物質が、前記電解質層に分散されている請求項1に記載の電池。

【請求項13】

請求項1に記載の電池と、

前記電池を制御する制御部と、

を備える電池パック。

30

【請求項14】

請求項1に記載の電池を備え、

前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

【請求項15】

請求項1に記載の電池と、

前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

を備える電動車両。

40

【請求項16】

請求項1に記載の電池を備え、

前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

【請求項17】

請求項1に記載の電池を備え、

前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、電池、それを備える電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムに関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、電池は、携帯電話、ノートパソコン、電動工具および電気自動車などの電源として広く用いられている。電池特性は、用いる電極、電解質およびセパレータに大きく左右されるため、それらの部材に関して様々な技術が提案されている。

【0003】

例えば以下の技術が提案されている。

特許文献1では、高分子固体電解質のイオン伝導性を改善するために、ゲル状電解質層および電極構造物内の高分子固体電解質としてポリフッ化ビニリデン共重合体が提案されている。

特許文献2では、セパレータの耐熱性を向上させるために、電解質層にセラミック材料または有機高分子材料からなる絶縁性粒子を有するセパレータが提案されている。

特許文献3では、導電性高分子組成物からなる架橋高分子電解質壁体が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-130821号公報

【特許文献2】特開2007-258160号公報

【特許文献3】特開2001-214050号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本技術の目的は、サイクル特性を向上できる電池、それを備える電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述の課題を解決するために、本技術は、正極と、炭素材料、ケイ素(Si)、スズ(Sn)およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種の第1の負極活物質を含む負極と、電解液と、高分子化合物と、炭素材料、ケイ素(Si)、スズ(Sn)およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種の第2の負極活物質とを含む電解質層とを備え、電解液および第2の負極活物質は、高分子化合物により保持されている電池である。

【0007】

本技術の電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムは、上述の電池を備えるものである。

【発明の効果】

【0008】

以上説明したように、本技術によれば、サイクル特性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本技術の第1の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】図3Aは、本技術の第1の実施形態の変形例1に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。図3Bは、本技術の第1の実施形態の変形例2に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図4】本技術の第2の実施形態に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図5】図4のV-V線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図6】本技術の第3の実施形態に係る電池パックおよび電子機器の一構成例を示すブロ

10

20

30

40

50

ック図である。

【図7】本技術の第4の実施形態に係る蓄電システムの一構成例を示す概略図である。

【図8】本技術の第5の実施形態に係る電動車両の一構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1 第1の実施形態（円筒型電池の例）
- 2 第2の実施形態（ラミネートフィルム型電池の例）
- 3 第3の実施形態（電池パックおよび電子機器の例）
- 4 第4の実施形態（蓄電システムの例）
- 5 第5の実施形態（電動車両の例）

10

【0011】

< 1 第1の実施形態 >

【0012】

[電池の構成]

以下、図1を参照しながら、本技術の第1の実施形態に係る非水電解質二次電池（以下単に「電池」という。）の一構成例について説明する。この電池は、例えば、負極の容量が、電極反応物質であるリチウム（Li）の吸蔵および放出による容量成分により表されるリチウムイオン二次電池である。この電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一对の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して積層され巻回された巻回電極体20を有している。

20

【0013】

負極22とセパレータ23との間には、高分子層としての電解質層27が設けられている。電解質層27は、負極22に隣接して設けられ、セパレータ23を介して正極21から離間して設けられている。

【0014】

電池缶11は、ニッケル（Ni）のめっきがされた鉄（Fe）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、液状の電解質として電解液が注入され、正極21、負極22およびセパレータ23に含浸されている。また、電解液は、電解質層27に保持されている。巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

30

【0015】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient；PTC素子）16とが、封口ガasket17を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡または外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合に、ディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。封口ガasket17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

40

【0016】

巻回電極体20の中心には、例えばセンターピン24が挿入されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム（Al）などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

【0017】

以下、図2を参照しながら、電池を構成する正極21、負極22、セパレータ23、電解液および電解質層27について順次説明する。

50

【0018】

(正極)

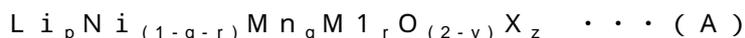
正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21Aの片面のみに正極活物質層21Bを設けるようにしてもよい。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔またはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層21Bは、例えば、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含んでいる。正極活物質層21Bは、必要に応じて添加剤をさらに含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、導電剤および結着剤のうちの少なくとも1種を用いることができる。

【0019】

(正極活物質)

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物またはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素(O)とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式(A)に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式(B)に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト(Co)、ニッケル、マンガン(Mn)および鉄からなる群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式(C)、式(D)もしくは式(E)に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式(F)に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式(G)に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 、 $Li_aCoO_2(a=1)$ 、 $Li_bNiO_2(b=1)$ 、 $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2(c1=1, 0 < c2 < 1)$ 、 $Li_dMn_2O_4(d=1)$ または $Li_eFePO_4(e=1)$ などがある。

【0020】



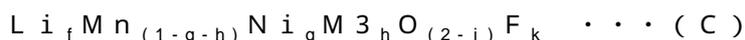
(但し、式(A)中、M1は、ニッケル、マンガンを除く2族~15族から選ばれる元素のうち少なくとも1種を示す。Xは、酸素以外の16族元素および17族元素のうち少なくとも1種を示す。p、q、y、zは、 $0 \leq p \leq 1.5$ 、 $0 \leq q \leq 1.0$ 、 $0 \leq r \leq 1.0$ 、 $-0.10 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ の範囲内の値である。)

【0021】



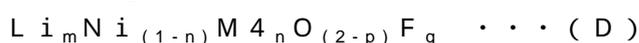
(但し、式(B)中、M2は、2族~15族から選ばれる元素のうち少なくとも1種を示す。a、bは、 $0 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.5 \leq b \leq 2.0$ の範囲内の値である。)

【0022】



(但し、式(C)中、M3は、コバルト、マグネシウム(Mg)、アルミニウム、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。f、g、h、jおよびkは、 $0.8 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 \leq h \leq 0.5$ 、 $g+h < 1$ 、 $-0.1 \leq j \leq 0.2$ 、 $0 \leq k \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、fの値は完全放電状態における値を表している。)

【0023】



(但し、式(D)中、M4は、コバルト、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、スト

10

20

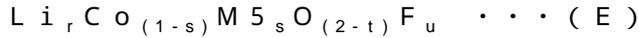
30

40

50

ロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。m、n、pおよびqは、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、mの値は完全放電状態における値を表している。)

【0024】



(但し、式(E)中、M5は、ニッケル、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、tおよびuは、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、rの値は完全放電状態における値を表している。)

10

【0025】



(但し、式(F)中、M6は、コバルト、ニッケル、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、スズ、カルシウム、ストロンチウムおよびタングステンからなる群のうちの少なくとも1種を表す。v、w、xおよびyは、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

20

【0026】



(但し、式(G)中、M7は、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、マグネシウム、アルミニウム、ホウ素、チタン、バナジウム、ニオブ(Nb)、銅、亜鉛、モリブデン、カルシウム、ストロンチウム、タングステンおよびジルコニウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。zは、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

【0027】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質としては、これらの他にも、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、NiS、MoSなどのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

30

【0028】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極活物質は、上記以外のものであってもよい。また、上記で例示した正極活物質は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0029】

(結着剤)

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレンブタジエンゴム(SBR)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)などの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

40

【0030】

(導電剤)

導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックまたはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、それらのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料または導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。

【0031】

(負極)

負極22は、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造

50

を有している。なお、図示はしないが、負極集電体 2 2 A の片面のみに負極活物質層 2 2 B を設けるようにしてもよい。負極集電体 2 2 A は、例えば、銅箔、ニッケル箔またはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 3 2 】

負極活物質層 2 2 B は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な 1 種または 2 種以上の負極活物質を含んでいる。負極活物質層 2 2 B は、必要に応じて結着剤や導電剤などの添加剤をさらに含んでいてもよい。

【 0 0 3 3 】

なお、この非水電解質電池では、負極 5 4 または負極活物質の電気化学当量が、正極 2 1 の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途中において負極 2 2 にリチウム金属が析出しないようになっていることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

(負極活物質)

負極活物質としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維または活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、高容量化が可能な他の負極活物質としては、金属元素および半金属元素のうち少なくとも 1 種を構成元素（例えば、合金、化合物または混合物）として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本技術において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物またはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

【 0 0 3 6 】

このような負極活物質としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、チタン、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、銀 (Ag)、亜鉛、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム、イットリウム (Y)、パラジウム (Pd) または白金 (Pt) が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【 0 0 3 7 】

負極活物質としては、短周期型周期表における 4 B 族の金属元素または半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、より好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。このような負極活物質としては、例えば、ケイ素の単体、合金または化合物や、スズの単体、合金または化合物や、それらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン(Sb)およびクロムからなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0039】

スズの化合物またはケイ素の化合物としては、例えば、酸素または炭素を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

10

【0040】

中でも、Sn系の負極活物質としては、コバルトと、スズと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるSnCoC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【0041】

このSnCoC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン(P)、ガリウムまたはビスマスが好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

20

【0042】

なお、このSnCoC含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このSnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集または結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集または結晶化を抑制することができるからである。

【0043】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる場合には、SnCoC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

30

【0044】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、SnCoC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

40

【0045】

その他の負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金

50

属酸化物または高分子化合物なども挙げられる。金属酸化物としては、例えば、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) などのチタンとリチウムとを含むリチウムチタン酸化物、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどが挙げられる。高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンまたはポリピロールなどが挙げられる。

【0046】

(結着剤)

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースなどの樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体などから選択される少なくとも1種が用いられる。

【0047】

(導電剤)

導電剤としては、正極活物質層21Bと同様の炭素材料などを用いることができる。

【0048】

(セパレータ)

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどの樹脂製の多孔質膜によって構成されており、これらの2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は短絡防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特にポリエチレンは、100以上160以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。他にも、化学的安定性を備えた樹脂を、ポリエチレンまたはポリプロピレンと共重合またはブレンドした材料を用いることができる。あるいは、多孔質膜は、ポリプロピレン層と、ポリエチレン層と、ポリプロピレン層とを順次に積層した3層以上の構造を有していてもよい。

【0049】

また、セパレータ23は、基材である多孔質膜の片面または両面に樹脂層が設けられていてもよい。樹脂層は、無機物が担持された多孔性のマトリックス樹脂層である。これにより、耐酸化性を得ることができ、セパレータ23の劣化を抑制できる。マトリックス樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ポリテトラフルオロエチレンなどを用いることができ、また、これらの共重合体を用いることも可能である。

【0050】

無機物としては、金属、半導体、またはこれらの酸化物、窒化物を挙げることができる。例えば、金属としては、アルミニウム、チタンなどを挙げることができ、半導体としては、ケイ素、ホウ素などを挙げることができる。また、無機物としては、実質的に導電性がなく、熱容量の大きいものが好ましい。熱容量が大きいと、電流発熱時のヒートシンクとして有用であり、電池の熱暴走をより抑制することが可能になるからである。このような無機物としては、アルミナ (Al_2O_3)、ペーサイト (アルミナの一水和物)、タルク、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、二酸化チタン (TiO_2)、酸化ケイ素 (SiO_x) などの酸化物または窒化物が挙げられる。なお、上述した無機物は、基材としての多孔質膜に含有されていてもよい。

【0051】

無機物の粒径としては、1nm~10 μm の範囲内が好ましい。1nmより小さいと、入手が困難であり、また入手できたとしてもコスト的に見合わない。10 μm より大きいと電極間距離が大きくなり、限られたスペースで活物質充填量が十分得られず電池容量が低くなる。

【0052】

10

20

30

40

50

樹脂層は、例えば、次のようにして形成することができる。すなわち、マトリックス樹脂、溶媒および無機物からなるスラリーを基材（多孔質膜）上に塗布し、マトリックス樹脂の貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒浴中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させる。

【0053】

（電解液）

正極活物質層21A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23に含浸される電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。電解液が、電池特性を向上するために、公知の添加剤を含んでいてもよい。

【0054】

溶媒としては、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

10

【0055】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【0056】

溶媒としては、さらにまた、2,4-ジフルオロアニソールまたは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

20

【0057】

これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドまたはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

30

【0058】

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

【0059】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロロ[オキソラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、または LiBr などが挙げられる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

40

【0060】

（電解質層）

電解質層27は、高分子化合物と、負極活物質と、電解液とを含んでいる。電解質層27が、絶縁性材料および導電助剤のうち的一方または両方をさらに含んでいてもよい。電解質層27が絶縁性材料をさらに含む場合には、電池の耐熱性を向上することができる。一方、電解質層27が導電助剤をさらに含む場合には、電解質層27の導電性を向上することができる。

50

【0061】

電解質層27は、正極21と負極22の間でイオン移動の場として機能する共に、負極活物質および電解液を保持可能な構成を有している。高分子化合物は、負極活物質および電解液を保持する保持体となり、電解液により膨潤されている。電解液により膨潤された高分子化合物は、ゲル状であったてもよい。すなわち、電解質層27は、ゲル状電解質層であってもよい。電解質層27の厚みは、特に限定されないが、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ である。

【0062】

電解質層27は、例えば、負極22の両面、またはセパレータ23の負極22に対向する面に形成されている。具体的には例えば、電解質層27は、負極22の両面、またはセパレータ23の負極22に対向する面に電解質層形成用または高分子層形成用の溶液を塗布することにより得られるものである。

10

【0063】

電解質層27を構成する電解質が、負極活物質層22Bの細孔などの空隙に存在していることが好ましい。負極活物質が孤立し難くなり、より優れたサイクル特性が得られるからである。

【0064】

電解質層27は、負極22との界面を形成する側に設けられた被膜をさらに含んでもよい。被膜は、いわゆるSEI (Solid Electrolyte Interface) であり、電解液(具体的には電解液に含まれる溶媒や添加剤など)に由来するものである。ここで、電解液は、電解質層27に保持された電解液、ならびに正極21、負極22およびセパレータ23に含浸されている電解液のうちの少なくとも1種の電解液を意味する。

20

【0065】

(高分子化合物)

高分子化合物は、物理的強度の高さおよび電気化学的に安定性の観点からすると、フッ素(F)を構成元素として含んでいることが好ましい。フッ素を構成元素として含む高分子化合物の種類は、フッ素を構成元素として含む重合体であれば、特に限定されない。中でも、高分子化合物は、フッ化ビニリデンを成分として含む重合体、より具体的にはフッ化ビニリデンの単独重合体および共重合体のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいることが好ましい。優れた物理的強度および優れた電気化学的安定性が得られるからである。

30

【0066】

「単独重合体」とは、1種類の単量体を重合成分として含む重合体である。フッ化ビニリデンの単独重合体は、ポリフッ化ビニリデンである。

【0067】

「共重合体」は、2種類以上の単量体を重合成分として含む重合体である。フッ化ビニリデンと共重合体を形成する単量体の種類は、特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびモノメチルマレイン酸などである。フッ化ビニリデンの共重合体の具体例は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、またはこれらにさらに他のエチレン性不飽和モノマーを共重合したものなどが挙げられる。共重合体における各重合成分の含有量(共重合量)は、特に限定されない。

40

【0068】

なお、高分子化合物は、フッ化ビニリデンの単独重合体および共重合体のうちのいずれか1種類または2種類以上と一緒に、他の単独重合体および他の共重合体のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでもよい。ここで説明する「他の単独重合体」とは、フッ素を構成元素として含んでいない単独重合体であると共に、「他の共重合体」とは

50

、フッ素を構成元素として含んでいない共重合体である。

【0069】

他の単独重合体の具体例は、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンおよびポリカーボネートなどである。

【0070】

他の共重合体の具体例は、上記した他の単独重合体の具体例のうちの2種類以上を重合成分として含む共重合体などである。

10

【0071】

高分子化合物としては、上述のフッ素(F)を構成元素として含んでいるもの以外にも、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルまたはこれらの誘導体も用いることができる。

【0072】

(負極活物質)

負極活物質としては、上述の負極活物質層22Bに含まれる負極活物質と同様のものを例示することができる。なお、負極活物質は、上述の負極活物質層22Bに含まれる負極活物質として例示したものに限定されず、リチウムイオン電池などで一般的に用いられている負極活物質であれば、用いることができる。

20

【0073】

具体的には、負極活物質は、炭素材料、金属、半金属、金属酸化物、半金属酸化物および高分子化合物のうち少なくとも1種を含んでいる。より具体的には例えば、負極活物質は、炭素材料、ケイ素、スズおよびチタン酸リチウムのうち少なくとも1種を含んでもよい。ケイ素は、ケイ素単体、ケイ素含有合金またはケイ素酸化物などとして負極活物質に含まれていてもよい。スズは、スズ単体、スズ含有合金またはスズ酸化物などとして負極活物質に含まれていてもよい。負極活物質が炭素材料を含む場合、その炭素材料は、例えば、比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の黒鉛である。このような比表面積を有する黒鉛としては、例えば人造黒鉛、天然黒鉛などが挙げられるが、これに限定されるものではない。比表面積は、電解質層27を溶剤により溶解して負極活物質としての黒鉛を抽出したのち、BET法(Brunauer-Emmett-Teller法)により求めることができる。

30

【0074】

電解質層27に含まれる負極活物質は、上述の負極活物質層22Bに含まれる負極活物質と同一の組成のものであってもよいし、異なる組成のものであってもよい。ここで、“同一の組成”とは、電解質層27と負極活物質層22Bとに含まれる負極活物質の構成元素が同一であり、かつ、構成元素の原子比率が同一であることをいう。一方、“異なる組成”とは、電解質層27と負極活物質層22Bとに含まれる負極活物質の構成元素が異なること、または電解質層27と負極活物質層22Bとに含まれる負極活物質の構成元素は同一であるが、構成元素の原子比率が異なっていることをいう。電解質層27と負極活物質層22Bとに含まれる負極活物質は、平均粒径、粒度分布または粒子形状などが異なるものであってもよいし、同一のものであってもよい。

40

【0075】

負極活物質は、粉末であり、例えば、電解質層27内に分散されている。負極活物質の分布は特に限定されず、負極活物質は電解質層27の厚さ方向に均一または不均一に分布していてもよいし、電解質層27の面内方向に均一または不均一に分布していてもよい。

【0076】

負極活物質が電解質層27の厚さ方向に不均一に分布している場合、負極活物質の濃度分布が負極21側界面またはその近傍において最も高く、負極22側から離れるに従って減少していることが好ましい。負極活物質層22Bの電気伝導性をより向上できるからで

50

ある。

【0077】

高分子化合物と負極活物質との混合比（重量比）は、特に限定されない。中でも、高分子化合物の質量に対する負極活物質の質量の比率（負極活物質の質量 / 高分子化合物の質量）は、好ましくは $1 / 1000 \sim 4 / 1$ 、より好ましくは $1 / 1000 \sim 2 / 1$ 、更により好ましくは $1 / 100 \sim 1 / 1$ である。電解質層 27 が容易かつ安定に形成されると共に、十分な電気伝導性が得られるからである。

【0078】

詳細には、比率が $1 / 1000$ よりも小さいと、負極活物質の絶対量が不足するため、電解質層 27 において負極活物質により導電パス（電子伝導パス）が形成されにくくなる。これにより、電解質層 27 の電気伝導性が十分に高くない可能性がある。一方、比率が $4 / 1$ よりも大きいと、負極活物質の絶対量が過剰になるため、電解質層 27 において負極活物質が十分に分散されない可能性がある。

【0079】

（電解液）

電解質層 27 に保持されている電解液としては、正極 21、負極 22 およびセパレータ 23 に含浸されている上述の電解液と同様のものを例示することができる。なお、電解液は、上述の電解液として例示したものに限定されず、リチウムイオン電池などで一般的に用いられている電解液であれば、用いることができる。

【0080】

電解質層 27 に保持されている電解液と、正極 21、負極 22 およびセパレータ 23 に含浸されている電解液とは同一の種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよい。

【0081】

（導電助剤）

導電助剤は、粉末であり、例えば、電解質層 27 内に分散されている。導電助剤の種類は、導電性を有する材料であれば、特に限定されない。中でも、導電助剤は、炭素材料であることが好ましい。電気化学的に安定であると共に、高い電気伝導性を有するからである。

【0082】

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどの球状の導電助剤、カーボンナノチューブおよび気相法炭素繊維（VGCF）など繊維状の導電助剤などを用いることができる。

【0083】

（絶縁性材料）

絶縁性材料は、粉末であり、例えば、電解質層 27 内に分散されている。絶縁性材料は、例えば、金属酸化物または金属窒化物などである。金属酸化物は、例えば、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）または酸化チタン（ TiO_2 ）などである。金属窒化物は、例えば、窒化アルミニウム（ AlN ）などである。

【0084】

[電解質層の確認方法]

電解質層 27 の有無および構成などの確認方法は、以下の通りである。

【0085】

電解質層 27 の有無を確認するためには、例えば、巻回電極体 20 を切断したのち、顕微鏡を用いて巻回電極体 20 の断面（図 2 参照）を観察すればよい。これにより、負極 22 とセパレータ 23 との間に電解質層 27 が介在しているかどうかを識別できる。なお、顕微鏡としては、例えば、光学顕微鏡または電子顕微鏡などを用いることができる。

【0086】

電解質層 27 に含まれている負極活物質の有無を確認するためには、例えば、電解質層 27 の有無を確認した場合と同様に、顕微鏡を用いて巻回電極体 20 の断面を観察すれば

10

20

30

40

50

よい。

【0087】

電解質層27に含まれている高分子化合物および負極活物質の組成などを確認するためには、例えば、電池を解体して電解質層27を取り出したのち、その電解質層27の断面を観察および分析すればよい。この観察および分析方法としては、例えば、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)などを用いることができる。

【0088】

また、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤を用いて電解質層27の構成材料を抽出して、溶解性の高分子化合物と不溶性の負極活物質とを分離したのち、その高分子化合物および負極活物質を分析してもよい。この分析方法としては、例えば、核磁気共鳴(NMR)法、X線回折(XRD)法、ガスクロマトグラフィ法または質量分析法などを用いることができる。

【0089】

なお、導電層27に含まれる導電助剤および絶縁性材料も、上述の高分子化合物および負極活物質の有無および組成などを確認したのと同様の方法により確認できる。

【0090】

[電池電圧]

この非水電解質電池は、完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)が、例えば、例えば2.80V以上6.00V以下または3.60V以上6.00V以下、好ましくは4.25V以上6.00V以下または4.20V以上4.50V以下、さらに好ましくは4.30V以上4.55V以下の範囲内になるように設計されていてもよい。完全充電時における開回路電圧が、例えば正極活物質として層状岩塩型リチウム複合酸化物などを用いた電池において4.25V以上とされる場合は、4.20Vの電池と比較して、同じ正極活物質であっても単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるので、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整され、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0091】

[電池の動作]

上述の構成を有する電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液と電解質層27とを介して負極活物質層22Bに吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、電解質層27とセパレータ23に含浸された電解液とを介して正極活物質層21Bに吸蔵される。

【0092】

[電池の製造方法]

次に、本技術の第1の実施形態に係る電池の製造方法の一例について説明する。

【0093】

正極を次のようにして作製する。まず、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を形成する。

【0094】

負極を次のようにして作製する。まず、例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

【0095】

電解質層27を次のようにして形成する。まず、有機溶剤などの溶媒と、高分子化合物

10

20

30

40

50

と、負極活物質と、必要に応じて導電助剤および絶縁性材料のうち的一方または両方を混合して、電解質溶液を調製する。この電解質溶液では、高分子化合物が溶媒により溶解されると共に、その高分子化合物が溶解された溶媒中に負極活物質が分散される。次に、負極 2 2 の両面に電解質溶液を塗布したのち、その電解質溶液を乾燥させる。なお、負極 2 2 に電解質溶液を塗布する代わりに、電解質溶液中に負極 2 2 を浸漬させたのち、その負極 2 2 を乾燥させてもよい。

【 0 0 9 6 】

ここで、電解質層 2 7 を次のようにして形成してもよい。すなわち、負極 2 2 の両面に電解質溶液を塗布する代わりに、セパレータ 2 3 の両面うち、負極 2 2 と対向する一方の面に電解質溶液を塗布して電解質層 2 7 を形成してもよい。上述のいずれの形成方法を用いても、最終的には、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が介在することになるからである。

10

【 0 0 9 7 】

次に、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けるとともに、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付け。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回する。次に、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接するとともに、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一对の絶縁板 1 2、1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。次に、正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。次に、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 を封口ガasket 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 に示した電池が得られる。

20

【 0 0 9 8 】

[効果]

第 1 の実施形態に係る電池では、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が備えられている。これにより、充電時に負極 2 2 の表面においてリチウムが析出しても、放電時にそのリチウムが再溶解しやすくなるため、リチウムの析出が抑制される。したがって、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が備えられていない場合と比較して、サイクル特性を向上することができる。

【 0 0 9 9 】

電池が低温環境において使用された場合において、特に顕著な効果が得られる。負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が備えられていない電池では、低温において負極 2 2 の表面にリチウムが特に析出しやすくなる傾向がある。これに対して、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が備えられている電池では、低温においてもリチウムの析出が抑制される。

30

【 0 1 0 0 】

上述のように電解質層 2 7 が備えられていることで、負極活物質を含む電解質を負極活物質層 2 2 B の細孔などの空隙に存在させることができる。このため、充放電時において負極活物質層 2 2 B が膨張収縮しても、空隙に存在する負極活物質により、負極活物質層 2 2 B に含まれている負極活物質間の電子伝導パスが確保され、負極活物質が孤立しにくくなる。また、上述のように電解質層 2 7 が備えられていることで、安定な電極 - 電解質界面を形成することができる。これにより、充放電を繰り返しても、負極活物質層 2 2 B の電気伝導性の低下が抑制され、優れたサイクル特性が得られる。なお、電解質層 2 7 が、導電助剤を含んでいる場合には、導電助剤も電子伝導パスの確保に寄与する。

40

【 0 1 0 1 】

[変形例]

(変形例 1)

図 3 A に示すように、負極 2 2 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 7 が設けられず、正極 2 1 とセパレータ 2 3 との間に電解質層 2 8 が設けられていてもよい。この場合、電解質層 2 8 は、正極 2 1 に隣接して設けられ、セパレータ 2 3 を介して負極 2 2 から離間

50

して設けられている。

【0102】

電解質層28を構成する電解質が、正極活物質層21Bの細孔などの空隙に存在していることが好ましい。正極活物質が孤立し難くなり、より優れたサイクル特性が得られるからである。

【0103】

負極活物質は電解質層28の厚さ方向に不均一に分布している場合、負極活物質の濃度分布が正極21側界面またはその近傍において最も高く、正極21側から離れるに従って減少していることが好ましい。正極活物質層21Bの電気伝導性をより向上できるからである。

10

【0104】

電解質層28は、例えば、正極21の両面、またはセパレータ23の正極21に対向する面に形成されている。具体的には例えば、電解質層28は、正極21の両面、またはセパレータ23の正極21に対向する面に電解質層形成用または高分子層形成用の溶液を塗布することにより得られるものである。

【0105】

上記以外の電解質層28の構成は、電解質層27と同様である。

【0106】

第1の実施形態の変形例1に係る電池では、正極21とセパレータ23との間に電解質層28が備えられている。これにより、負極活物質を含む電解質を正極活物質層22Bの細孔などの空隙に存在させることができる。このため、充放電時において負極活物質層22Bが膨張収縮しても、空隙に存在する負極活物質により、正極活物質層21Bに含まれている正極活物質間の電子伝導パスが確保され、正極活物質が孤立しにくくなる。また、一般的に電子伝導性が低いとされる正極活物質間に、正極活物質よりも電気伝導性が高い負極活物質が存在することで、良好な電子伝導パスが形成される。したがって、充放電を繰り返しても、正極活物質層21Bの電気伝導性の低下が抑制され、優れたサイクル特性が得られる。なお、電解質層28が、導電助剤を含んでいる場合には、導電助剤も電子伝導パスの確保に寄与する。

20

【0107】

(変形例2)

図3Bに示すように、負極22とセパレータ23との間に電解質層27が設けられると共に、正極21とセパレータ23との間に電解質層28が設けられていてもよい。この場合、電解質層27は負極21に隣接して設けられると共に、電解質層28は正極22に隣接して設けられる。

30

【0108】

電解質層27、28の構成(例えば材料、厚さなど)が同じであってもよいし、電解質層27、28の構成が異なってもよい。例えば、電解質層27、28に含まれる負極活物質の組成が同じであってもよいし、異なってもよい。電解質層27、28に含まれる負極活物質は、金属酸化物であることが好ましい。正極21と負極22とのショートを抑制することができるからである。金属酸化物としては、例えばチタン酸リチウムを用いることが好ましい。

40

【0109】

電解質層27、28の両方が絶縁性材料を含んでいてもよいし、電解質層27、28うちの一方のみが絶縁性材料を含んでいてもよい。同様に、電解質層27、28の両方が導電助剤を含んでいてもよいし、電解質層27、28うちの一方のみが導電助剤を含んでいてもよい。

【0110】

第1の実施形態の変形例2に係る電池では、第1の実施形態およびその変形例1に係る電池と同様の作用効果を得ることができる。

【0111】

50

なお、電解質層 2 8 および電解質層 2 7 のうちのいずれか一方だけを設ける場合には、電解質層 2 7 を設けることが好ましい。電解質層 2 7 を設けた場合には、活物質層の電気伝導性の低下を抑制できるという効果に加えて、負極 2 1 の表面においてリチウム析出を抑制できるという効果も得られるからである。

【 0 1 1 2 】

(変形例 3)

負極活物質に代えて導電助剤を含む電解質層を用いてもよい。この場合にも、負極活物質を含む電解質層を用いた場合と同質の効果、すなわちサイクル特性を向上できるという効果を得ることができる。但し、負極活物質を含む電解質層を用いた電池は、導電助剤を含む電解質層を用いた電池に比べて、より優れた効果を得ることができる。

10

【 0 1 1 3 】

< 2 . 第 2 の実施形態 >

[電池の構成]

以下、図 4 を参照しながら、本技術の第 2 の実施形態に係る電池の一構成例について説明する。この電池は、いわゆるラミネートフィルム型電池といわれるものであり、扁平型または角型の形状を有している。この電池は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【 0 1 1 4 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルまたはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

20

【 0 1 1 5 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着または接着剤により互いに密着されている。外装部材 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

30

【 0 1 1 6 】

なお、外装部材 4 0 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。あるいは、アルミニウム製フィルムを心材として、その片面または両面に高分子フィルムを積層したラミネートフィルムを用いても良い。

【 0 1 1 7 】

図 5 は、図 4 に示した巻回電極体 3 0 の V - V 線に沿った断面図である。巻回電極体 3 0 は、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質層 3 6、3 7 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 3 8 により保護されている。電解質層 3 6 は負極 3 4 とセパレータ 3 5 との間に設けられ、電解質層 3 7 は正極 3 3 とセパレータ 3 5 との間に設けられている。

40

【 0 1 1 8 】

(正極、負極およびセパレータ)

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の片面または両面に正極活物質層 3 3 B が設けられた構造を有している。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の片面または両面に負極活物質層 3 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 3 4 B と正極活物質層 3 3 B とが対向するように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 2 の実施形態における正極

50

集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【 0 1 1 9 】

(電解質層)

電解質層 3 6 は、第 1 の実施形態に係る電解質層 2 7 である。電解質層 3 7 は、第 1 の実施形態の変形例 1 に係る電解質層 2 8 である。電解質層 3 6、3 7 は、いわゆるゲル状の電解質層であることが好ましい。ゲル状の電解質層層は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるからである。

【 0 1 2 0 】

[電池の製造方法]

次に、本技術の第 3 の実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

【 0 1 2 1 】

まず、正極 3 3 および負極 3 4 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、負極活物質と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 3 6、3 7 を形成する。次に、正極集電体 3 3 A の端部に正極リード 3 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 3 4 A の端部に負極リード 3 2 を溶接により取り付ける。次に、電解質層 3 6 が形成された正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 3 8 を接着して巻回電極体 3 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 4 0 の間に巻回電極体 3 0 を挟み込み、外装部材 4 0 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 と外装部材 4 0 との間には密着フィルム 4 1 を挿入する。これにより、図 4 および図 4 に示した二次電池が得られる。

【 0 1 2 2 】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 3 3 および負極 3 4 を作製し、正極 3 3 および負極 3 4 に正極リード 3 1 および負極リード 3 2 を取り付ける。次に、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 3 8 を接着して、巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材 4 0 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 4 0 の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、負極活物質と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 4 0 の内部に注入する。

【 0 1 2 3 】

次に、電解質用組成物を外装部材 4 0 内に注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることにより電解質層 3 6、3 7 を形成する。以上により、図 4 に示した二次電池が得られる。

【 0 1 2 4 】

[効果]

第 2 の実施形態に係る電池では、負極 3 4 とセパレータ 3 5 との間に電解質層 3 6 が備えられていると共に、正極 3 3 とセパレータ 3 5 との間に電解質層 3 7 が備えられている。これにより、第 1 の実施形態の変形例 2 に係る電池と同様の効果を得ることができる。また、本技術の第 2 の実施形態に係る電池では、外装部材 4 0 としてラミネートフィルムを用いているため、充放電に伴う副生成物などによる電池膨れを抑制できるという効果も得られる。

【 0 1 2 5 】

[変形例]

(変形例 1)

電解質層 3 6、3 7 のうち一方のみが負極活物質を含み、他方が負極活物質を含まないようにしてもよい。この場合、サイクル特性向上の観点からすると、電解質層 3 6 が負極

10

20

30

40

50

活物質を含むことが好ましい。

【0126】

(変形例2)

電解質層36、37のうち的一方のみを設けるようにしてもよい。この場合、外装部材40を密封する前工程において、外装部材40内に電解液を注入して、その電解液を巻回電極体30に含浸させることが好ましい。

【0127】

<3.第3の実施形態>

第3の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

【0128】

[電池パックおよび電子機器の構成]

以下、図6を参照して、本技術の第3の実施形態に係る電池パック300および電子機器400の一構成例について説明する。電子機器400は、電子機器本体の電子回路401と、電池パック300とを備える。電池パック300は、正極端子331aおよび負極端子331bを介して電子回路401に対して電気的に接続されている。電子機器400は、例えば、ユーザにより電池パック300を着脱自在な構成を有している。なお、電子機器400の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック300を電子機器400から取り外しできないように、電池パック300が電子機器400内に内蔵されている構成を有していてもよい。

【0129】

電池パック300の充電時には、電池パック300の正極端子331a、負極端子331bがそれぞれ、充電器(図示せず)の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック300の放電時(電子機器400の使用時)には、電池パック300の正極端子331a、負極端子331bがそれぞれ、電子回路401の正極端子、負極端子に接続される。

【0130】

電子機器400としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話(例えばスマートフォンなど)、携帯情報端末(Personal Digital Assistants: PDA)、表示装置(LCD、ELディスプレイ、電子ペーパーなど)、撮像装置(例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラなど)、オーディオ機器(例えばポータブルオーディオプレイヤー)、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機などが挙げられるが、これに限定されるものでない。

【0131】

(電子回路)

電子回路401は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部などを備え、電子機器400の全体を制御する。

【0132】

(電池パック)

電池パック300は、組電池301と、充放電回路302とを備える。組電池301は、複数の二次電池301aを直列および/または並列に接続して構成されている。複数の二次電池301aは、例えばn並列m直列(n、mは正の整数)に接続される。なお、図6では、6つの二次電池301aが2並列3直列(2P3S)に接続された例が示されている。二次電池301aとしては、第1または第2の実施形態に係る電池が用いられる。

【0133】

充放電回路302は、組電池301の充放電を制御する制御部である。具体的には、充

10

20

30

40

50

電時には、充放電回路 302 は、組電池 301 に対する充電を制御する。一方、放電時（すなわち電子機器 400 の使用時）には、充放電回路 302 は、電子機器 400 に対する放電を制御する。

【0134】

[変形例]

上述の第3の実施形態では、電池パック 300 が、複数の二次電池 301 a により構成される組電池 301 を備える場合を例として説明したが、電池パック 300 が、組電池 301 に代えて1つの二次電池 301 a を備える構成を採用してもよい。

【0135】

<4. 第4の実施形態>

第4の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る電池を蓄電装置に備える蓄電システムについて説明する。この蓄電システムは、およそ電力を使用するものである限り、どのようなものであってもよく、単なる電力装置も含む。この電力システムは、例えば、スマートグリッド、家庭用エネルギー管理システム（HEMS）、車両など含み、蓄電も可能である。

【0136】

[蓄電システムの構成]

以下、図7を参照して、第4の実施形態に係る蓄電システム（電力システム）100の構成例について説明する。この蓄電システム100は、住宅用の蓄電システムであり、火力発電 102 a、原子力発電 102 b、水力発電 102 c などの集中型電力系統 102 から電力網 109、情報網 112、スマートメータ 107、パワーハブ 108 などを介し、電力が蓄電装置 103 に供給される。これと共に、家庭内発電装置 104 などの独立電源から電力が蓄電装置 103 に供給される。蓄電装置 103 に供給された電力が蓄電される。蓄電装置 103 を使用して、住宅 101 で使用する電力が給電される。住宅 101 に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

【0137】

住宅 101 には、家庭内発電装置 104、電力消費装置 105、蓄電装置 103、各装置を制御する制御装置 110、スマートメータ 107、パワーハブ 108、各種情報を取得するセンサ 111 が設けられている。各装置は、電力網 109 および情報網 112 によって接続されている。家庭内発電装置 104 として、太陽電池、燃料電池などが利用され、発電した電力が電力消費装置 105 および/または蓄電装置 103 に供給される。電力消費装置 105 は、冷蔵庫 105 a、空調装置 105 b、テレビジョン受信機 105 c、風呂 105 d などである。さらに、電力消費装置 105 には、電動車両 106 が含まれる。電動車両 106 は、電気自動車 106 a、ハイブリッドカー 106 b、電気バイク 106 c などである。

【0138】

蓄電装置 103 は、第1または第2の実施形態に係る電池を備えている。スマートメータ 107 は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社に送信する機能を備えている。電力網 109 は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数の組み合わせであってもよい。

【0139】

各種のセンサ 111 は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサなどである。各種のセンサ 111 により取得された情報は、制御装置 110 に送信される。センサ 111 からの情報によって、気象の状態、人の状態などが把握されて電力消費装置 105 を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 110 は、住宅 101 に関する情報を、インターネットを介して外部の電力会社などに送信することができる。

【0140】

パワーハブ 108 によって、電力線の分岐、直流交流変換などの処理がなされる。制御装置 110 と接続される情報網 112 の通信方式としては、UART (Universal Asynchr

10

20

30

40

50

onous Receiver-Transceiver:非同期シリアル通信用送受信回路)などの通信インターフェースを使う方法、Bluetooth(登録商標)、ZigBee(登録商標)、Wi-Fiなどの無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Bluetooth(登録商標)方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ZigBee(登録商標)は、IEEE(Institute of Electrical and Electronics Engineers)802.15.4の物理層を使用するものである。IEEE802.15.4は、PAN(Personal Area Network)またはW(Wireless)PANと呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

【0141】

制御装置110は、外部のサーバ113と接続されている。このサーバ113は、住宅101、電力会社、およびサービスプロバイダのいずれかによって管理されていてもよい。サーバ113が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置(たとえばテレビジョン受信機)から送受信してもよいが、家庭外の装置(たとえば、携帯電話機など)から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、PDA(Personal Digital Assistants)などに、表示されてもよい。

10

【0142】

各部を制御する制御装置110は、CPU(Central Processing Unit)、RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)などで構成され、この例では、蓄電装置103に格納されている。制御装置110は、蓄電装置103、家庭内発電装置104、電力消費装置105、各種のセンサ111、サーバ113と情報網112により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能などを備えていてもよい。

20

【0143】

以上のように、電力が火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102cなどの集中型電力系統102のみならず、家庭内発電装置104(太陽光発電、風力発電)の発電電力を蓄電装置103に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置104の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置103に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置103に蓄え、昼間の料金が

30

【0144】

なお、この例では、制御装置110が蓄電装置103内に格納される例を説明したが、スマートメータ107内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム100は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

【0145】

<5.第5の実施形態>

40

第5の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る電池を備える電動車両について説明する。

【0146】

[電動車両の構成]

図8を参照して、本技術の第5の実施形態に係る電動車両の一構成について説明する。このハイブリッド車両200は、シリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両である。シリーズハイブリッドシステムは、エンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置203で走行する車である。

【0147】

50

このハイブリッド車両 200 には、エンジン 201、発電機 202、電力駆動力変換装置 203、駆動輪 204 a、駆動輪 204 b、車輪 205 a、車輪 205 b、バッテリー 208、車両制御装置 209、各種センサ 210、充電口 211 が搭載されている。バッテリー 208 としては、第 1 または第 2 の実施形態に係る電池が用いられる。

【0148】

ハイブリッド車両 200 は、電力駆動力変換装置 203 を動力源として走行する。電力駆動力変換装置 203 の一例は、モータである。バッテリー 208 の電力によって電力駆動力変換装置 203 が作動し、この電力駆動力変換装置 203 の回転力が駆動輪 204 a、204 b に伝達される。なお、必要な個所に直流 - 交流 (DC - AC) あるいは逆変換 (AC - DC 変換) を用いることによって、電力駆動力変換装置 203 が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ 210 は、車両制御装置 209 を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度 (スロットル開度) を制御したりする。各種センサ 210 には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

10

【0149】

エンジン 201 の回転力は発電機 202 に伝えられ、その回転力によって発電機 202 により生成された電力をバッテリー 208 に蓄積することが可能である。

【0150】

図示しない制動機構によりハイブリッド車両 200 が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置 203 に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置 203 により生成された回生電力がバッテリー 208 に蓄積される。

20

【0151】

バッテリー 208 は、充電口 211 を介してハイブリッド車両 200 の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口 211 を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

【0152】

図示しないが、非水電解質二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、非水電解質二次電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

30

【0153】

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力をいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という 3 つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

【実施例】

【0154】

以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

40

【0155】

[実施例 1]

(正極の作製工程)

正極を次のようにして作製した。まず、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 96 質量部と、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部と、正極導電剤としてカーボンブラック 1 質量部とを混合して、正極合剤とした。このポリフッ化ビニリデンの重量平均分子量は、約 500000 であり、以下においても、同様である。次に、有機溶剤として N - メチル - 2 - ピロリドンに正極合剤を分散させて、ペースト

50

状の正極合剤スラリーとした。次に、コーティング装置を用いて正極集電体（ $20\ \mu\text{m}$ 厚の帯状アルミニウム箔）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させて、正極活物質層を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層を圧縮成型した。

【0156】

（負極の作製工程）

負極を次のようにして作製した。まず、負極活物質として黒鉛粉末90質量部と、負極結着剤としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して、負極合剤とした。次に、有機溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーとした。次に、コーティング装置を用いて負極集電体（ $15\ \mu\text{m}$ 厚の帯状電解銅箔）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させて、負極活物質層を形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層を圧縮成型した。

10

【0157】

（負極側のゲル状電解質層の形成工程）

負極側のゲル状電解質層を次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）をEC：PC＝50：50の質量比で混合して混合溶媒を調製した後、この混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を $1.0\ \text{mol/kg}$ の割合で溶解して電解液を調製した。次に、高分子化合物としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）と、負極活物質として人造黒鉛粉末と、電解液と、希釈溶剤としてジメチルカーボネート（DMC）とを、PVDF：人造黒鉛粉末：電解液：DMC＝4：7：50：50の質量比で混合し、攪拌、溶解させてゾル状の電解質溶液である前駆溶液（以下「活物質含有溶液」という。）を調製した。

20

【0158】

次に、負極の両面に活物質含有溶液を塗布したのち、その溶液を乾燥させて、希釈溶剤を除去し、負極活物質を含むゲル状電解質層を形成した。なお、電子顕微鏡を用いてゲル状電解質層の断面を観察したところ、そのゲル状電解質層中において人造黒鉛（負極活物質）が分散されている様子が観察された。

【0159】

（正極側のゲル状電解質層の形成工程）

正極側のゲル状電解質層を次のようにして作製した。すなわち、負極活物質を混合せずに調整した前駆溶液（以下「活物質非含有溶液」という。）を用いること、および調製した活物質非含有溶液を負極の両面に代えて正極の両面に塗布すること以外は、負極側のゲル状電解質層の形成工程と同様にして、負極活物質を含まないゲル状電解質層を形成した。

30

【0160】

（ラミネートフィルム型電池の作製工程）

ラミネートフィルム型電池を次のようにして作製した。まず、正極集電体にアルミニウム製の正極リードを溶接すると共に、負極集電体に銅製の負極リードを溶接した。次に、正極側のゲル状電解質層が両面に形成された正極と、負極側のゲル状電解質層が両面に形成された負極とをセパレータ（ $23\ \mu\text{m}$ 厚の微孔性ポリプロピレンフィルム）を介して積層させた。次に、正極、負極およびセパレータを長手方向に巻回させて、巻回電極体を形成した。その後、巻回電極体の最外周部に保護テープを貼り付けた。

40

【0161】

次に、巻回電極体を挟むように外装部材を折り返し、折り返した外縁部同士を重ねあわせた。この際、正極リードと外装部材との間に密着フィルム（ $50\ \mu\text{m}$ 厚の酸変性ポリプロピレンフィルム）を挿入すると共に、負極リードと外装部材との間に密着フィルムを挿入した。次に、重ね合わせた外周縁部同士を熱融着することにより、袋状の外装部材の内部に巻回電極体を収納した。この外装部材としては、ナイロンフィルム（ $30\ \mu\text{m}$ 厚）と、アルミニウム箔（ $40\ \mu\text{m}$ 厚）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（ $30\ \mu\text{m}$ 厚）とが外側

50

からこの順に積層された耐湿性のアルミラミネートフィルム（総厚 100 μm）を用いた。以上により、目的とするラミネートフィルム型電池が得られた。

【0162】

[実施例2]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、活物質非含有溶液を用いて負極側のゲル状電解質層を作製すること、および正極側のゲル状電解質層の形成工程において、活物質含有溶液を用いて正極側のゲル状電解質層を作製すること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0163】

[実施例3]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質として天然黒鉛粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0164】

[実施例4]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質としてチタン酸リチウム粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0165】

[実施例5]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質としてシリコン酸化物（SiO_x）粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0166】

[実施例6]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質としてシリコン合金粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0167】

[実施例7]

正極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質としてチタン酸リチウム粉末を用いること以外は実施例2と同様にして電池を得た。

【0168】

[実施例8]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、負極活物質としてチタン酸リチウム粉末を含む活物質含有溶液を用いて正極側のゲル状電解質層を作製すること以外は実施例7と同様にして電池を得た。

【0169】

[実施例9]

負極の作製工程において、負極活物質としてケイ素粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0170】

[実施例10]

負極の作製工程において、負極活物質としてケイ素粉末および黒鉛粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0171】

[実施例11]

負極の作製工程において、負極活物質としてスズ粉末を用いること以外は実施例1と同様にして電池を得た。

【0172】

[実施例12]

（正極および負極の作製工程）

実施例1と同様にして正極および負極を作製した。

【0173】

10

20

30

40

50

(負極側の高分子層の形成工程)

負極側の高分子層を次のようにして作製した。まず、電解液を混合しないこと以外は実施例 1 と同様にして負極活物質含有溶液を調製した。次に、調製した活物質含有溶液をセパレータの負極に対向する側の面に塗布したのち、その溶液を乾燥させて、希釈溶剤を除去し、負極活物質を含む高分子層を形成した。

【0174】

(正極側の高分子層の形成工程)

正極側の高分子層を次のようにして作製した。すなわち、負極活物質を混合せずに調整した活物質非含有溶液を用いること、および調製した活物質非含有溶液をセパレータの正極に対向する側の面に塗布すること以外は、負極側の高分子層の形成工程と同様にして、負極活物質を含まない高分子層を形成した。

10

【0175】

(ラミネートフィルム型電池の作製工程)

ラミネートフィルム型電池を次のようにして作製した。まず、上述のようにして得られたセパレータを介して正極と負極とを積層させること以外は実施例 1 と同様にして巻回電極体を形成した。次に、巻回電極体を挟むように外装部材を折り返したのち、一辺を除く外周縁部を熱融着して、開口を有する袋状とた。この際、正極リードと外装部材との間に密着フィルムを挿入すると共に、負極リードと外装部材との間に密着フィルムを挿入した。次に、この開口を介して外装部材の内部に電解液を注入して、その電解液を巻回電極体

20

に含浸させ、減圧環境中において外装部材の残りの一辺を熱融着した。なお、セパレータの両面に設けられた高分子層は、電解液の注入により高分子化合物(PVDF)が膨潤してゲル状電解質層となった。以上により、目的とするラミネートフィルム型電池が得られた。

【0176】

[実施例 13]

負極側のゲル状電解質層の形成工程において、高分子化合物としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、負極活物質として人造黒鉛粉末と、絶縁性材料としてアルミナ粉末と、電解液と、希釈溶剤としてジメチルカーボネート(DMC)とを、PVDF:人造黒鉛粉末:アルミナ粉末:電解液:DMC=4:3.5:3.5:50:50の質量比で混合し、攪拌、溶解させて活物質含有溶液を調製すること以外は実施例 1 と同様にして電池を得た。

30

【0177】

[比較例 1]

負極側のゲル状活物質層の形成工程において、活物質非含有溶液を用いて負極側のゲル状電解質層を形成すること以外は実施例 1 と同様にして電池を得た。

【0178】

[比較例 2]

負極側のゲル状活物質層の形成工程において、活物質非含有溶液を用いて負極側のゲル状電解質層を形成すること以外は実施例 9 と同様にして電池を得た。

【0179】

[比較例 3]

負極側のゲル状活物質層の形成工程において、活物質非含有溶液を用いて負極側のゲル状電解質層を形成すること以外は実施例 10 と同様にして電池を得た。

40

【0180】

[比較例 4]

負極側のゲル状活物質層の形成工程において、活物質非含有溶液を用いて負極側のゲル状電解質層を形成すること以外は実施例 11 と同様にして電池を得た。

【0181】

[比較例 5]

負極側のゲル状活物質層の形成工程において、負極活物質として人造黒鉛を用いること

50

、および正極側のゲル状活物質層の形成工程において、負極活物質として人造黒鉛を用いること以外は実施例 8 と同様にして電池を得た。

【 0 1 8 2 】

[比較例 6]

正極側の高分子層の形成工程において、活物質非含有溶液に代えて活物質含有溶液を用いて正極側の高分子層を形成すること以外は実施例 1 2 と同様にして電池を得た。なお、活物質含有溶液としては、正極側の高分子層の形成工程と同様のものを用いた。

【 0 1 8 3 】

[比較例 7]

正極側電解質層の形成工程において、負極活物質を混合せずに調製した活物質非含有量溶液を用いること以外は実施例 1 3 と同様にして電池を得た。

10

【 0 1 8 4 】

[サイクル特性および電池膨れの評価]

上述のようにして得られた電池のサイクル特性を次のようにして評価した。

まず、電池状態を安定化させるために、常温環境中 (2 3) において電池を 1 サイクル充放電させた。次に、低温環境中 (0) において電池を 1 サイクル充放電させて、2 サイクル目の放電容量および電池厚みを測定した。次に、同環境中 (0) においてサイクル数の合計が 2 0 0 サイクルに到達するまで電池を繰り返して充放電させて、2 0 0 サイクル目の放電容量および電池厚みを測定した。次に、上記放電容量の測定結果から、容量維持率 (%) = (2 0 0 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量) × 1 0 0 を算出した。また、上記厚みの測定結果から、厚み変化 (%) = ((2 0 0 サイクル目の電池厚み) - (2 サイクル目の電池厚み)) / (2 サイクル目の電池厚み) × 1 0 0 を算出した。

20

【 0 1 8 5 】

充電時には、1 C の電流で電圧が 4 . 2 V に到達するまで充電したのち、4 . 2 V の電圧で電流が 0 . 0 5 C に到達するまで充電した。放電時には、1 C の電流で電圧が 3 . 0 V に到達するまで放電した。「1 C」とは、電池容量 (理論容量) を 1 時間で放電しきる電流値であると共に、「0 . 0 5 C」とは、電池容量を 2 0 時間で放電しきる電流値である。

【 0 1 8 6 】

表 1 は、実施例 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 7 の電池の構成および評価結果を示す。

30

【 表 1 】

	負極		負極側のゲル状電解質層		正極側のゲル状電解質層		特性評価	
	負極活物質種類	電解質層の形成面	負極活物質種類	絶縁性材料種類	電解質層の形成面	負極活物質種類	容量維持率 [%]	厚み変化 [%]
実施例1	人造黒鉛	負極側	人造黒鉛	—	正極側	—	95	3
実施例2	人造黒鉛	負極側	—	—	正極側	人造黒鉛	88	5
実施例3	人造黒鉛	負極側	天然黒鉛	—	正極側	—	96	4
実施例4	人造黒鉛	負極側	チタン酸リチウム	—	正極側	—	94	5
実施例5	人造黒鉛	負極側	SiO ₂	—	正極側	—	92	4
実施例6	人造黒鉛	負極側	シリコン合金	—	正極側	—	92	4
実施例7	人造黒鉛	負極側	—	—	正極側	チタン酸リチウム	89	9
実施例8	人造黒鉛	負極側	チタン酸リチウム	—	正極側	チタン酸リチウム	88	4
実施例9	Si	負極側	人造黒鉛	—	正極側	—	82	8
実施例10	Si、人造黒鉛	負極側	人造黒鉛	—	正極側	—	86	7
実施例11	Sn	負極側	人造黒鉛	—	正極側	—	82	8
実施例12	人造黒鉛	セパレータ側	人造黒鉛	—	セパレータ側	—	88	6
実施例13	人造黒鉛	負極側	人造黒鉛	アルミナ	正極側	—	89	3
比較例1	人造黒鉛	負極側	—	—	正極側	—	73	12
比較例2	Si	負極側	—	—	正極側	—	33	35
比較例3	Si、人造黒鉛	負極側	—	—	正極側	—	38	40
比較例4	Sn	負極側	—	—	正極側	—	40	30
比較例5	人造黒鉛	負極側	人造黒鉛	—	正極側	人造黒鉛	充電不可能	—
比較例6	人造黒鉛	セパレータ側	人造黒鉛	—	セパレータ側	人造黒鉛	充電不可能	—
比較例7	人造黒鉛	負極側	—	アルミナ	正極側	—	75	10

【 0 1 8 7 】

負極活物質として黒鉛を含むゲル状電解質層を電極面に備えている電池（実施例1、3

10

20

30

40

50

)は、そのようなゲル状電解質層を負極側に備えていない電池(比較例2)に比べてサイクル維持率を向上し、かつ厚み変化(電池膨れ)も抑制することができる。これは、低温サイクル時に負極活物質が孤立し難くなり電気伝導性の低下が抑制されたことと、低温サイクル時にLiの析出が抑制されたことによるものである。

負極活物質としてチタン酸リチウムや酸化ケイ素などの金属酸化物、シリコン合金などの金属を含むゲル状電解質層を用いた電池(実施例4~6)でも、負極活物質として黒鉛を用いた電池(実施例1、3)と同様にサイクル維持率を向上し、かつ厚み変化も抑制することができる。

負極活物質を含むゲル状電解質層を正極側に備えている電池(実施例2、7)でも、そのようなゲル状電解質層を負極側に備えている電池(実施例1、4)と同様にサイクル維持率を向上し、かつ厚み変化も抑制することができる。これは、低温サイクル時に正極活物質が孤立し難くなり電気伝導性の低下が抑制されたことと、低温サイクル時にLiの析出が抑制されたことによるものである。

セパレータに活物質含有溶液を塗布してゲル状電解質層を形成した電池(実施例13)でも、正極または負極に活物質含有溶液を塗布してゲル状電解質層を形成した電池(実施例1、2)と同様にサイクル維持率を向上し、かつ厚み変化も抑制することができる。

負極活物質として金属酸化物(チタン酸リチウム)を含むゲル状電解質層を負極側および正極側の両方に形成した電池(実施例8)は、負極活物質として金属酸化物を含むゲル状電解質層を正極側または負極側に形成した電池(実施例4、7)と同様に、サイクル維持率を向上し、かつ厚み変化も抑制することができる。一方、負極活物質として炭素材料(黒鉛)を含むゲル状電解質層を負極側および正極側の両方に形成した電池(比較例5、6)は、正極-負極間がショートしてしまうため、電池の充放電ができなくなる。負極活物質として金属酸化物(チタン酸リチウム)を含むゲル状電解質層を負極側および正極側の両方に形成した電池ではショートが発生しないのは、金属酸化物(チタン酸リチウム)は炭素材料(黒鉛)に比べて貴な電位を示すことと関係があるものと考えられる。

【0188】

以上、本技術の実施形態について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0189】

例えば、上述の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料および数値などを用いてもよい。

【0190】

また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【0191】

また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

(1)

正極と、
負極と、
負極活物質を含む電解質層と
を備える電池。

(2)

前記電解質層は、電解液と高分子化合物とを含み、
前記電解液は、前記高分子化合物により保持されている(1)に記載の電池。

(3)

前記高分子化合物は、フッ素を含む高分子化合物である(2)に記載の電池。

(4)

前記電解質層に含まれる負極活物質と前記負極に含まれる負極活物質とは、組成が異なる(1)から(3)のいずれかに記載の電池。

10

20

30

40

50

(5)

前記電解質層は、絶縁性材料および導電助剤のうちの少なくとも1種をさらに含んでいる(1)から(4)のいずれかに記載の電池。

(6)

前記負極活物質は、炭素材料、金属、半金属、金属酸化物、半金属酸化物および高分子化合物のうちの少なくとも1種を含む(1)から(5)のいずれかに記載の電池。

(7)

前記負極活物質は、炭素材料、ケイ素(Si)、スズ(Sn)およびチタン酸リチウムのうちの少なくとも1種を含む(1)から(5)のいずれかに記載の電池。

(8)

前記負極活物質は、炭素材料を含み、
前記炭素材料は、比表面積が $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の黒鉛である(1)から(5)のいずれかに記載の電池。

10

(9)

前記電解質層は、前記正極および前記負極の一方の電極に隣接し、他方の電極から離間している(1)から(8)のいずれかに記載の電池。

(10)

前記電解質層は、前記正極に隣接する第1電解質層と、前記負極に隣接する第2電解質層とを備え、

前記第1電解質層および前記第2電解質層の一方が、前記負極活物質を含む(1)から(8)のいずれかに記載の電池。

20

(11)

前記電解質層は、前記正極に隣接する第1電解質層と、前記負極に隣接する第2電解質層とを備え、

前記第1電解質層および前記第2電解質層の両方が、前記負極活物質を含み、
前記負極活物質は、金属酸化物を含む(1)から(5)のいずれかに記載の電池。

(12)

前記金属酸化物は、チタン酸リチウムである(11)に記載の電池。

(13)

セパレータをさらに備え、

前記電解質層は、前記負極と前記セパレータとの間、または前記負極と前記セパレータとの間に設けられている(1)から(9)のいずれかに記載の電池。

30

(14)

セパレータをさらに備え、

前記電解質層は、前記セパレータ、前記正極または前記負極上に形成されている(1)から(13)のいずれかに記載の電池。

(15)

前記負極活物質が、前記電解質層に分散されている(1)から(13)のいずれかに記載の電池。

(16)

(1)から(15)のいずれかに記載の電池と、

前記電池を制御する制御部と、

を備える電池パック。

40

(17)

(1)から(15)のいずれかに記載の電池を備え、

前記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(18)

(1)から(15)のいずれかに記載の電池と、

前記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

前記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

50

を備える電動車両。

(1 9)

(1) から (1 5) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

(2 0)

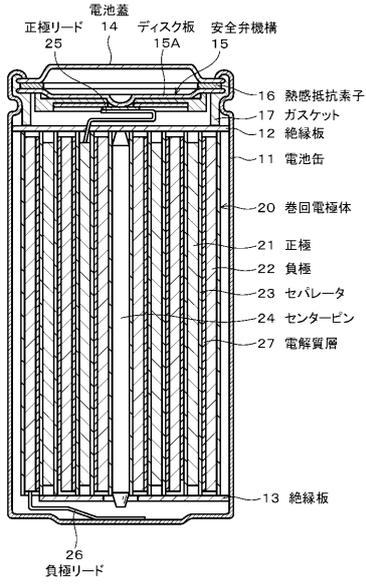
(1) から (1 5) のいずれかに記載の電池を備え、
前記電池から電力の供給を受ける電力システム。

【符号の説明】

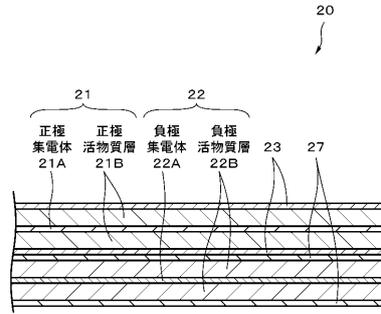
【 0 1 9 2 】

1 1	電池缶	10
1 2、1 3	絶縁板	
1 4	電池蓋	
1 5	安全弁機構	
1 5 A	ディスク板	
1 6	熱感抵抗素子	
1 7	ガスケット	
2 0	巻回電極体	
2 1、3 3	正極	
2 1 A、3 3 A	正極集電体	
2 1 B、3 3 B	正極活物質層	20
2 2、3 4	負極	
2 2 A、3 4 A	負極集電体	
2 2 B、3 4 B	負極活物質層	
2 3、3 5	セパレータ	
2 4	センターピン	
2 5、3 1	正極リード	
2 6、3 2	負極リード	
2 7、2 8	電解質層	
3 0	巻回電極体	
3 6、3 7	電解質層	30
3 8	保護テープ	
4 0	外装部材	
4 1	密着フィルム	
1 0 0	蓄電システム	
2 0 0	ハイブリッド車両	
3 0 0	電池パック	
4 0 0	電子機器	

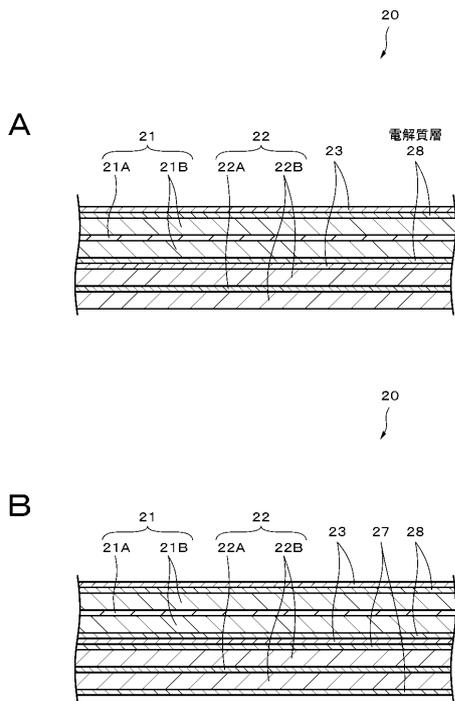
【図1】



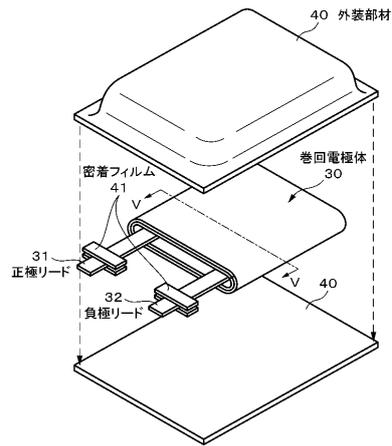
【図2】



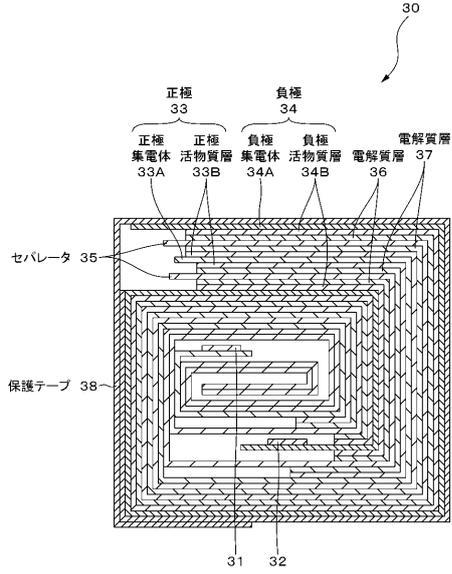
【図3】



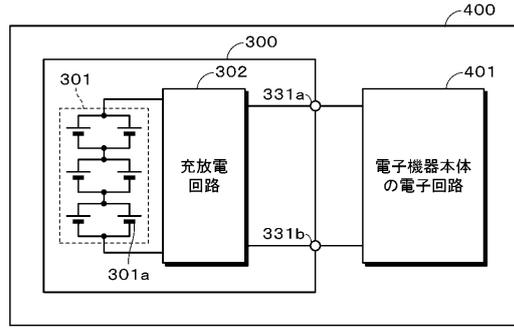
【図4】



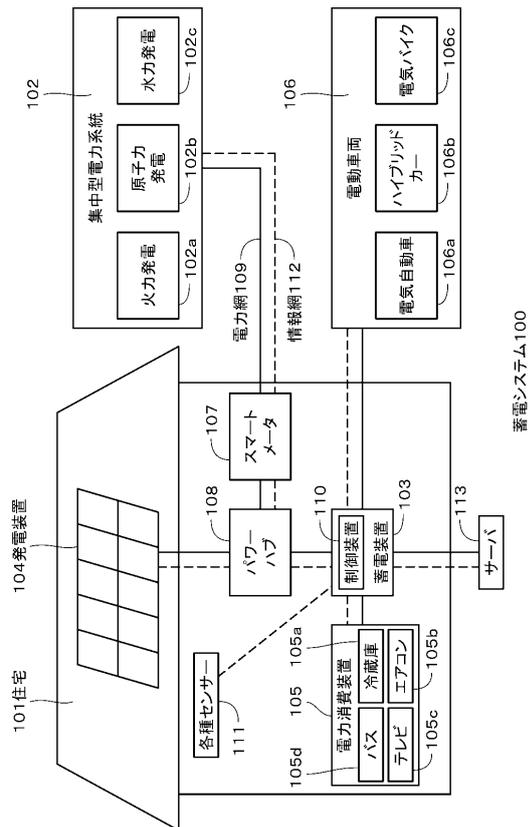
【図5】



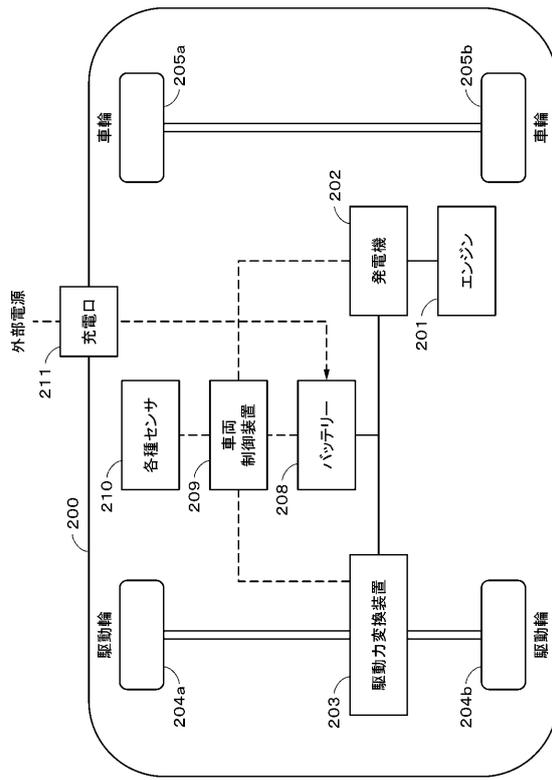
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/16 (2006.01) H 0 1 M 2/16 L
H 0 1 M 4/13 (2010.01) H 0 1 M 4/13

(72)発明者 窪田 忠彦
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2012-209104(JP,A)
国際公開第2011/102453(WO,A1)
特開2006-049158(JP,A)
特開2008-047402(JP,A)
特開2005-135599(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0117428(US,A1)
特開2002-093463(JP,A)
特開2013-191414(JP,A)
特開2015-128028(JP,A)
特開2004-241184(JP,A)
特許第4797105(JP,B2)
国際公開第2015/107910(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 M 2 / 1 6
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8