

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-84320

(P2015-84320A)

(43) 公開日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-176423 (P2014-176423)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	特願2013-192250 (P2013-192250)	(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘
(32) 優先日	平成25年9月17日 (2013. 9. 17)	(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051 弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176 弁理士 砂川 克
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電池用活物質材料、電極、非水電解質電池及び電池パック

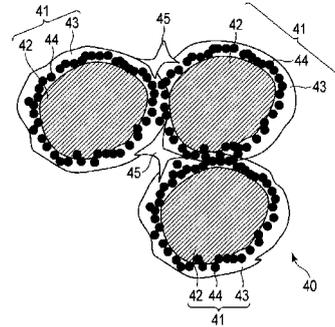
(57) 【要約】

【課題】 サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる電池用活物質材料を提供すること。

【解決手段】 実施形態によると、電池用活物質材料40が提供される。この電池用活物質材料40は、複数の複合体41と、これらの複数の複合体41間に位置した結着相45とを備える。複合体41は、活物質粒子42と、この活物質粒子を被覆した被覆層43とからなる。被覆層43は、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む。結着相45は、ポリフッ化ピニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも1種からなる。

【選択図】 図1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活物質粒子と前記活物質粒子を被覆し且つヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種を含んだ被覆層とからなる複数の複合体と、

前記複数の複合体間に位置し、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種からなる結着相とを備える電池用活物質材料。

## 【請求項 2】

前記活物質粒子は、スピネル構造のチタン酸リチウム、単斜晶系型チタン複合酸化物、ニオブチタン複合酸化物、ケイ素、ケイ素複合酸化物及び黒鉛からなる群より選択される少なくとも一種を含む請求項 1 に記載の電池用活物質材料。

10

## 【請求項 3】

前記ヒドロキシアルキルセルロースは、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びヒドロキシプロピルエチルセルロース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 又は 2 に記載の電池用活物質材料。

## 【請求項 4】

前記ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種の合計の質量と前記結着相の質量との和に対する前記ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種の合計の質量%は、10 質量%以上 90 質量%以下の範囲内にある請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

20

## 【請求項 5】

前記被覆層がさらに導電剤を含む請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料。

## 【請求項 6】

集電体と、

前記集電体上に設けられ且つ請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の電池用活物質材料を含む活物質材料層とを具備する電極。

30

## 【請求項 7】

正極と、

負極としての請求項 6 に記載の電極と、

非水電解質と

を具備する非水電解質電池。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の非水電解質電池を含む電池パック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明の実施形態は、電池用活物質材料、電極、非水電解質電池及び電池パックに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

非水電解質電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車などのための電源として注目されている。このような用途で用いることができるように、非水電解質電池は、大容量、長寿命、及び良好な入出力特性などの特性を有することが要求されている。

## 【0003】

非水電解質電池の負極活物質としては、炭素系材料が一般に用いられているが、近年で

50

はスピネル構造のチタン酸リチウムも使用されている。スピネル構造のチタン酸リチウムは充放電反応に伴う体積変化がないため、サイクル特性が良好である。また、炭素系材料を用いた場合と比較してリチウムデンドライドの発生する可能性が低いため、安全性が高い。また、スピネル型のチタン酸リチウムは、セラミックスであるため、熱暴走を起こしにくい。

【0004】

また、近年、負極活物質として、単斜晶系 型チタン複合酸化物も注目されている。単斜晶系 型チタン複合酸化物は、容量が高いという利点を有する。

【0005】

上記のような材料を用いた非水電解質電池において、寿命特性をさらに改良することが

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-349263号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる電池用活物質材料、この電池用活物質を含む電極、この電極を具備する非水電解質電池、及びこの非水電解質電池を含む電池パックを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1の実施形態によると、電池用活物質材料が提供される。この電池用活物質材料は、複数の複合体と、これらの複数の複合体間に位置した結着相とを備える。複合体は、活物質粒子と、この活物質粒子を被覆した被覆層とからなる。被覆層は、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む。結着相は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも1種からなる。

30

【0009】

第2の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、集電体と、この集電体上に設けられた活物質材料層とを具備する。活物質材料層は、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む。

【0010】

第3の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、負極としての第2の実施形態に係る電極と、非水電解質とを具備する。

【0011】

第4の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第3の実施形態に係る非水電解質電池を含む。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、第1の実施形態に係る一例の電池用活物質材料の概略断面図である。

【図2】図2は、第2の実施形態に係る一例の電極の概略断面図である。

【図3】図3は、第3の実施形態に係る第1の例の非水電解質電池の概略断面図である。

【図4】図4は、図3に示す非水電解質電池のA部の拡大断面図である。

【図5】図5は、第3の実施形態に係る第2の例の非水電解質電池の部分切欠き概略斜視図である。

【図6】図6は、図5に示す非水電解質電池のB部の拡大断面図である。

【図7】図7は、第3の実施形態に係る第3の例の非水電解質電池の概略展開斜視図であ

50

る。

【図 8】図 8 は、第 4 の実施形態に係る一例の電池パックの概略分解斜視図である。

【図 9】図 9 は、図 8 に示す電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【図 10】図 10 は、第 4 の実施形態に係る他の一例の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【図 11】図 11 は、比較例 1 - 3 の電池用活物質材料の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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。

10

【0014】

(第 1 の実施形態)

第 1 の実施形態によると、電池用活物質材料が提供される。この電池用活物質材料は、複数の複合体と、これらの複数の複合体間に位置した結着相とを備える。複合体は、活物質粒子と、この活物質粒子を被覆した被覆層とからなる。被覆層は、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロース(CMC)から選ばれる少なくとも 1 種を含む。結着相は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種からなる。

20

【0015】

被覆層に含まれるヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種は、乾燥による体積の収縮が小さい。そのため、複合体は、乾燥された後も、被覆層が優れた被覆性を示すことができる。また、被覆性に優れたこの被覆層は、活物質粒子の体積が変化しても、高い表面被覆率を維持することができる。そして、被覆層に含まれるヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも 1 種は、非水電解質を保持することができる。そのため、この被覆層は、非水電解質を保持して、非水電解質と活物質粒子との間のイオン伝達パスを提供及び維持することができる。

30

【0016】

一方、結着相は、非水電解質保持性及びリチウムイオン伝導性に劣る。しかしながら、第 1 の実施形態に係る電池用活物質材料では、結着相は、実質的に活物質粒子に接触していないので、非水電解質と活物質粒子との間でのイオンの伝達を阻害しない。

【0017】

また、被覆層は上で説明したように活物質粒子を優れた被覆性で被覆することができ且つその状態を維持することができるので、活物質粒子と非水電解質との反応及び活物質粒子と結着相との反応を抑えることができ、ひいてはこれらの反応により生じ得る副生成物の生成を抑制することができる。この副生成物は、電極性能の劣化及び電池の内部抵抗の上昇の原因となり得る。

40

【0018】

一方で、この被覆層は、保持した非水電解質により膨潤して、活物質粒子へのイオン伝導パスが切断されるおそれがある。活物質粒子へのイオン伝導パスが切断されると、この活物質粒子を用いた非水電解質電池の抵抗が上昇し得る。

【0019】

発明者らは、活物質粒子と被覆層とからなる複数の複合体の間に結着相を位置させることによって非水電解質の保持による被覆層の膨潤を抑えることができることを見出した。結着相の存在により被覆層の膨潤を抑えることができる明確なメカニズムは分かっていないが、結着相の高い結着性がこの効果に寄与していることが推測される。

【0020】

50

このように、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、これを非水電解質電池において使用した際、被覆層がリチウムイオンの伝達パスを提供することができると共に、結着相がリチウムイオンの伝達を阻害することを防ぐことができる。そのため、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、イオン伝達パスの切断を抑制することができる。その結果、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、これを非水電解質電池において使用した際、イオン伝達パスの切断に起因する抵抗の増大を防ぐことができる。また、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、これを非水電解質電池において使用した際、被覆層が活物質粒子と非水電解質との反応及び活物質粒子と結着相との反応を抑えることができるので、これらの反応により生じ得る副生成物に起因する電極性能の劣化及び電池の内部抵抗の上昇を抑えることができると共に、非水電解質の劣化の問題を抑えることもできる。そのおかげで、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる。

#### 【0021】

更に、第1の実施形態に係る電池用活物質材料では、結着相は、結着性が高いため、複数の複合体間でこれらを結合することもできる。先に説明したように、第1の実施形態に係る電池用活物質材料では、被覆層が結着相と活物質粒子との反応を抑制することができ、ひいては結着相の分解を抑制することができる。そのため、第1の実施形態に係る電池用活物質材料のうち結着相が複数の複合体間を結合しているものを含む非水電解質電池は、充放電を多く繰り返しても複合体間の結合を維持することができ、ひいてはサイクル後により高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を更に抑えることができる。

#### 【0022】

また、第1の実施形態に係る活物質材料を電極において用いた場合、結着相は、複合体を例えば集電体へ結着させる役割を果たすこともできる。先に説明したように、第1の実施形態に係る電池用活物質材料では、被覆層が結着相と活物質粒子との反応を抑制することができ、ひいては結着相の分解を抑制することができる。そのため、第1の実施形態に係る電池用活物質材料のうち結着相が複数の複合体を集電体へ結着させているものは、充放電を多く繰り返しても、複合体を含む活物質材料層の集電体に対しての接着性が低下することを防ぐことができる。このように、第1の実施形態に係る活物質材料を用いると、強度に優れた電極を提供することができると共に、結着相の被覆層の膨潤を抑制する効果を維持することができるため、イオン伝導パスの低下などによって抵抗が増大することを防ぐことができる非水電解質電池を提供することができる。

#### 【0023】

活物質粒子がヒドロキシアシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む被覆層で被覆されていること、及び活物質粒子と被覆層とからなる複数の複合体間に結着相が位置していることは、例えば、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) または走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) によって確認することができる。また、結着相が複数の複合体を結合していることは、例えば、飛行時間二次イオン質量分析計 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometer: TOF-SIMS) により確認することができる。

#### 【0024】

ヒドロキシアシルセルロースやカルボキシメチルセルロースは、有機溶剤、例えばN-メチルピロリドンに可溶である。また、ヒドロキシアシルセルロース又はカルボキシメチルセルロースは、活物質粒子の表面との親和性が高い。そのため、活物質粒子及びヒドロキシアシルセルロース又はカルボキシメチルセルロースをN-メチルピロリドンに投入して攪拌し、その後乾燥させると、ヒドロキシアシルセルロース又はカルボキシメチルセルロースが活物質粒子の表面に結合し、その結果、活物質粒子と、この活物質粒子を被覆した被覆層とからなる複合体を得ることができる。

#### 【0025】

10

20

30

40

50

次に、第1の実施形態に係る電池用活物質材料をより詳細に説明する。

【0026】

第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、先に説明したように、活物質粒子と、これを被覆する被覆層とからなる複合体を備える。

【0027】

活物質粒子は、例えば、リチウム金属に対して0.4V以上の電位においてリチウムイオンの挿入を行うことができる化合物を含むことができる。このような化合物を用いることにより、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含んだ電極の表面において金属リチウムが析出することを抑制できる。そのおかげで、第1の実施形態の電池用活物質材料を含む非水電解質電池に対して大電流で充放電を行ったときに、内部短絡が生じることを防ぐことができる。

10

【0028】

このような化合物の例としては、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、及び合金が挙げられる。なお、以降はリチウム金属に対する電位を「 $V(v.s. Li/Li^+)$ 」と称する。活物質粒子に含まれる化合物としては、 $3V(v.s. Li/Li^+)$ 以下、好ましくは $2V(v.s. Li/Li^+)$ 以下の電位でリチウムイオンの挿入が生じる化合物が好適に用いられる。

【0029】

上記金属酸化物の例としては、チタン含有金属複合酸化物、ニオブ複合酸化物、 $SnB_{0.4}P_{0.6}O_{3.1}$ 又は $SnSiO_3$ などのスズ系酸化物、 $SiO$ などのケイ素系酸化物、 $WO_3$ などのタンゲステン系酸化物が挙げられる。中でも、チタン含有金属複合酸化物及びニオブ複合酸化物が好ましい。

20

【0030】

チタン含有金属複合酸化物の例としては、リチウムチタン酸化物、チタン系酸化物、リチウムチタン酸化物の構成元素の一部を異種元素で置換したリチウムチタン複合酸化物が挙げられる。なお、チタン系酸化物は、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む非水電解質電池の充放電反応により挿入されたリチウムイオンの一部が残存し、リチウムを含有するチタン系酸化物に変化する。

【0031】

リチウムチタン酸化物の例には、スピネル構造のチタン酸リチウム（例えば、 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ）及びラムスデライド構造のチタン酸リチウム（例えば、 $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ）が含まれる。なお、上記の式においてxおよびyは電池を充放電することにより変化する値であり、それぞれ、不等式 $-1 < x < 3$ 及び $-1 < y < 3$ により表される関係を満たす。

30

【0032】

チタン系酸化物としては、 $TiO_2$ 、単斜晶系型チタン複合酸化物、TiとV、Sn、Cu、Ni、CoおよびFeからなる群より選択される少なくとも一種の元素とを含有する金属複合酸化物が挙げられる。中でも単斜晶系型チタン複合酸化物が好適に用いられる。

【0033】

$TiO_2$ としては、例えば、アナターゼ型又はルチル型構造を有するチタン複合酸化物（ $-TiO_2$ 、 $-TiO_2$ ）が挙げられる。

40

【0034】

単斜晶系型チタン複合酸化物は、単斜晶系二酸化チタンの結晶構造を有するチタン複合酸化物を指す。単斜晶系二酸化チタンの結晶構造は、主に空間群 $C2/m$ に属するものである。以降は、単斜晶系型チタン複合酸化物を「 $TiO_2(B)$ 」と称する。なお、 $TiO_2(B)$ には、構成元素の一部をLiなどの異種元素で置換したものも包含される。

【0035】

TiとV、Sn、Cu、Ni、CoおよびFeからなる群より選択される少なくとも一種の元素とを含有する金属複合酸化物としては、 $TiO_2-V_2O_5$ 、 $TiO_2-P_2O_5-S$

50

$n\text{O}_2$ 、及び  $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MeO}$  (ここで、MeはCu、Ni、CoおよびFeからなる群より選択される少なくとも一種の元素である)が挙げられる。この金属複合酸化物は、結晶相とアモルファス相とが共存した構造を有するか、または、アモルファス相が単独で存在した構造を有することが好ましい。このようなミクロ構造を有する金属複合酸化物を含む活物質粒子を含む第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、サイクル性能が大幅に向上した非水電解質電池を実現することができる。

【0036】

ニオブチタン複合酸化物の例には、 $\text{Li}_x\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$  ( $0 < x < 3$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < b < 3$ 、 $5 < c < 10$ )が含まれる。 $\text{Li}_x\text{Nb}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$ の例には、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ 、 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_x\text{NbTiO}_5$ が含まれる。800 ~ 1200 で熱処理された  $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{Nb}_2\text{O}_{7+}$  ( $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.3$ )は、真密度が高く、体積比容量を増大することができる。 $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{TiO}_7$ は、高密度及び高容量であるため、好ましい。これにより負極容量を高容量化することができる。また、上述の酸化物におけるNbまたはTiの一部をV、Zr、Ta、Cr、Mo、W、Ca、Mg、Al、Fe、Si、B、P、K及びNaよりなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換しても良い。

10

【0037】

金属硫化物の例としては、 $\text{TiS}_2$ などのチタン系硫化物、 $\text{MoS}_2$ などのモリブデン系硫化物、及び  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  (ここで、 $0 < x < 4$ )などの鉄系硫化物が挙げられる。

20

【0038】

金属窒化物の例としては、 $(\text{Li}, \text{Me})_3\text{N}$  (ここで、Meは遷移金属元素である)などのリチウム系窒化物が挙げられる。

【0039】

活物質粒子は、他の活物質、例えば、ケイ素、ケイ素複合酸化物及び黒鉛などを含むことができる。

【0040】

活物質粒子は、上記の化合物の何れか一種を単独で含んでもよいし、或いは、二種以上を含んでもよい。また、活物質粒子は、他の化合物を更に含んでもよい。

【0041】

活物質粒子は、一次粒子の形状であってよい。或いは、活物質粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子の形状であってよい。電極を製造するためのスラリーの安定性の観点から、活物質粒子は二次粒子であることが好ましい。二次粒子は、比表面積が比較的小さいため、電池における活物質材料の使用時に非水電解質との副反応を抑制することも可能である。

30

【0042】

好ましくは、活物質粒子は、スピネル構造のチタン酸リチウム、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、ケイ素、ケイ素と二酸化ケイ素との複合酸化物、および、黒鉛から成る群より選択される少なくとも一種を含む。

【0043】

$\text{TiO}_2(\text{B})$ 、ケイ素と二酸化ケイ素との複合酸化物及び黒鉛などを含む活物質材料層は、電池の充放電時に結晶格子サイズが大きく変化する。活物質材料層は、その体積が大きく変化すると、捻じれや、集電体からの剥離が生じやすい。捻じれや剥離が生じると、抵抗が増大し、その結果、電池のサイクル特性が低下する。活物質粒子がこれらの化合物を含む第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む電池では、活物質粒子を被覆する被覆層が、活物質粒子の体積が変化しても優れた被覆性を維持するので、活物質材料層の捻じれや剥離を抑制することができる。

40

【0044】

また、スピネル構造のチタン酸リチウム及び  $\text{TiO}_2(\text{B})$  は固体酸性を示す。これは、化合物の表面に反応性の高い固体酸点(例えば、水酸基( $\text{OH}^-$ )および水酸基ラジカ

50

ル(OH・))が存在するためと考えられる。このような化合物は非水電解質との反応性が高い。そのため、固体酸点は、これに接触する非水電解質を分解して副生成物を生じ得る。かくして生じた副生成物が蓄積すると、電極性能の低下、導電パスの切断、抵抗の上昇などの問題が生じ得る。また、非水電解質が分解されることにより劣化するという問題がある。

#### 【0045】

先に述べたように、ヒドロキシアシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む被覆層は、活物質粒子に対する高い親和性を有することができるので、優れた被覆性を示すことができる。特に、ヒドロキシアシルセルロースあるいはカルボキシメチルセルロースは、スピネル構造のチタン酸リチウム及びTiO<sub>2</sub>(B)の固体酸点を選択的に被覆し、この固体酸点を不活性化することが可能である。被覆層は、ヒドロキシアシルセルロースあるいはカルボキシメチルセルロースがスピネル構造のチタン酸リチウム及び/又はTiO<sub>2</sub>(B)の固体酸点を被覆するので、スピネル構造のチタン酸リチウム及び/又はTiO<sub>2</sub>(B)と非水電解質との反応性を低下させることができ、ひいては電極性能の低下、電池の内部抵抗の上昇、および、非水電解質の劣化を抑制することができる。また、被覆層は、活物質の固体酸点を不活性化することによって、電池の不可逆容量を減少させ、充放電効率も改善させることができる。これらの理由により、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、向上したサイクル特性を示すことができる非水電解質電池を実現することができる。なお、スピネル構造のチタン酸リチウム及び/又はTiO<sub>2</sub>(B)の固体酸点が全て被覆されている必要はなく、少なくとも一

10

20

#### 【0046】

そして、TiO<sub>2</sub>(B)の二次粒子は、電極の密度を高くすると崩壊することが多く、これによって一次粒子間の電氣的パスが切断され得る。一次粒子間の電氣的パスが切断されると、電池の入出力特性が低下する。しかしながら、被覆性の高いヒドロキシアシルセルロースを用いることにより、TiO<sub>2</sub>(B)の二次粒子の形状を保ちつつ電極の密度を高くすることが可能である。これにより、TiO<sub>2</sub>(B)の一次粒子間及び二次粒子間において、電氣的パスを緻密に形成することができる。その結果、エネルギー密度が高いというTiO<sub>2</sub>(B)の特徴を十分に生かすことが可能である。

#### 【0047】

つまり、第1の実施形態に係る電池用活物質材料のうち、活物質粒子がTiO<sub>2</sub>(B)を含むものは、エネルギー密度が高く且つ入出力特性に優れた非水電解質電池を実現することが可能である。

30

#### 【0048】

活物質粒子を被覆する被覆層は、先に述べたように、ヒドロキシアシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む。

ヒドロキシアシルセルロースは、有機溶剤に可溶なもの、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース又はヒドロキシプロピルエチルセルロースであり得る。被覆層は、一種のヒドロキシアシルセルロースを含むこともできるし、又は二種以上のヒドロキシアシルセルロースを含むこともできる。被覆層は、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを含むことが好ましい。

40

#### 【0049】

電池用活物質材料におけるヒドロキシアシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種の合計の質量は、活物質粒子の質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましい。ヒドロキシアシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種の合計の質量が0.01質量%以上10質量%以下の範囲内にある第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、接着性を更に向上させることができ且つこの活物質材料によって実現できる電極の導電性が損なわれることを防ぐことができる。

#### 【0050】

50

被覆層は、導電剤を更に含むことができる。導電剤は、例えば集電性能の向上を目的として被覆層に含めることができる。また、被覆層が導電剤を含む電池用活物質材料は、この活物質材料により実現される非水電解質において、集電体との接触抵抗を抑えることもできる。導電剤の例としては、コークス、カーボンブラック、及び黒鉛などの炭素系材料が挙げられる。炭素系材料の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると、ガス発生を効果的に抑制することができる。粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の炭素系材料を用いると、活物質材料内により良好な導電ネットワークが得られる。炭素系材料の比表面積は、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である炭素系材料を用いると、活物質材料内により良好な導電ネットワークが得られる。比表面積が $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である炭素系材料を用いると、ガス発生を効果的に抑制することができる。

10

## 【0051】

活物質粒子とこれを被覆する被覆層とからなる複合体間には、結着相が位置している。結着相は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム(SBR)及びはアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも1種からなる。

## 【0052】

アクリル系ポリマーは、重合体又は共重合体であってよい。或いは、結着相は、重合体であるアクリル系ポリマー及び共重合体であるアクリル系ポリマーの両方を含んでもよい。また、結着相は、一種のアクリル系ポリマーを含むこともできるし、又は二種以上のアクリル系ポリマーを含むこともできる。

20

## 【0053】

アクリル系ポリマーを構成するモノマーの例には、アクリル基を有するモノマーおよびメタクリル基を有するモノマーが含まれる。アクリル基を有するモノマーは、典型的には、アクリル酸又はアクリル酸エステルである。メタクリル基を有するモノマーは、典型的には、メタクリル酸又はメタクリル酸エステルである。

## 【0054】

アクリル系ポリマーを構成するモノマーの例には、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、アクリルニトリル、アクリルアミド、スチレン、及びアクリルアミドが含まれる。

30

## 【0055】

第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、結着相がPVDF及びアクリル系ポリマーの両方を含むことが好ましい。第1の実施形態に係る電池用活物質材料のうち結着相がPVDF及びアクリル系ポリマーの両方を含むものは、この活物質材料により実現される電極において、集電体へのより優れた結着性及び複合体間のより優れた結着性を示すことができる。これらの結果、強度が更に向上した電極を実現することができる。

## 【0056】

第1の実施形態に係る電池用活物質材料に含まれる結着相の質量は、活物質の質量に対して $0.01$ 質量%以上 $10$ 質量%以下の範囲であることが好ましい。結着相の質量が $0.01$ 質量%以上 $10$ 質量%以下の範囲内である第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、接着性を更に向上させることができ、且つこの活物質材料によって実現できる電極の導電性が損なわれることを防ぐことができる。

40

## 【0057】

ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種と結着相とは任意の割合で混合することができる。ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種の合計の質量の、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種の合計の質量と結着相の質量との和に対する割合は、例えば、 $10$ 質量%以上 $90$ 質量%以下の範囲が好ましく、 $40$ 質量%以上 $80$ 質量%以下の範囲がより好ましく、 $50$ 質量%以上 $70$ 質量%以下の範囲がさらに好ましい。

50

## 【0058】

次に、図1を参照しながら、第1の実施形態に係る電池用活物質材料の一例を具体的に説明する。

## 【0059】

図1は、第1の実施形態に係る一例の電池用活物質材料の概略断面図である。

## 【0060】

図1に示す電池用活物質材料40は、複数の複合体41と、これらの複合体41間に位置した結着相45とを備える。

## 【0061】

各々の複合体41は、活物質粒子42を含んでいる。図1に示す活物質粒子42は、 $TiO_2(B)$ の一次粒子及び二次粒子を含んでいる。

10

## 【0062】

各々の複合体41は、被覆層43を更に含んでいる。活物質粒子42は、この被覆層43によりその表面全体が被覆されている。被覆層43は、ヒドロキシプロピルメチルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含んでいる。被覆層43は、導電剤であるカーボンブラック44を更に含んでいる。カーボンブラック44は、被覆層43内で均一に分散している。

## 【0063】

複合体41間に位置した結着相45は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも1種を含んでいる。結着相45は、複数の複合体41間を結合している。

20

## 【0064】

以上に説明した第1の実施形態によると、電池用活物質材料が提供される。このような電池用活物質材料は、該活物質材料を含む非水電解質電池において、活物質粒子と非水電解質および結着相との反応を抑制することができるので、当該非水電解質電池の電極性能の劣化、内部抵抗の上昇、及び非水電解質電の劣化などの問題を抑えることができる。これらの結果、第1の実施形態に係る電池用活物質材料は、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる。

## 【0065】

(第2の実施形態)

第2の実施形態によると、電極が提供される。この電極は、集電体と、この集電体上に設けられた活物質材料層とを具備する。活物質材料層は、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む。

30

## 【0066】

次に、第2の実施形態に係る電極をより詳細に説明する。

## 【0067】

第2の実施形態に係る電極は、集電体を具備する。

集電体としては、例えば、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔などの金属箔を使用することができる。アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、 $20\mu m$ 以下であることが好ましく、 $15\mu m$ 以下であることがより好ましい。これにより、電極の強度を保ちながら軽量化することができる。アルミニウム箔の純度は、99質量%以上であることが好ましい。アルミニウム合金としては、Mg、Zn、Siなどの元素を含む合金が好ましい。一方、Fe、Cu、Ni、Crなどの遷移金属を含む場合、その含有量は1質量%以下であることが好ましい。

40

## 【0068】

集電体の形状は特に限定されない。集電体は例えば帯状であり得る。

## 【0069】

第2の実施形態に係る電極は、活物質材料層を更に含む。活物質材料層は、集電体上に設けられている。活物質材料層は、集電体の何れか一方の面に設けられていてもよいし又

50

はその両面に設けられていてもよい。

【0070】

活物質材料層は、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む。活物質材料層は、更なる材料を含むこともできる。更なる材料としては、例えば、第1の実施形態で使用しないヒドロキシルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーあるいはそれら以外の更なる結着剤、及び更なる導電剤を含むことができる。

【0071】

第1の実施形態で説明したように、第1の実施形態に係る電池用活物質材料では、複合体において被覆層が活物質粒子を被覆している。そのため、第2の実施形態に係る電極が含む活物質材料層に含まれ得るヒドロキシルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマー以外の更なる結着剤は、それと活物質粒子との反応を被覆層により抑制することができ、その分解が抑制され得る。

10

【0072】

活物質材料層における活物質粒子の含有量は、活物質材料層の質量に対して、70質量%以上97質量%以下であることが好ましい。活物質材料層における導電剤の含有量は、活物質材料層の質量に対して、1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。ヒドロキシルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種とポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマー選ばれる少なくとも1種とを含んだ結着剤の含有量は、活物質材料層の質量に対して、2質量%以上20質量%以下であることが好ましい。導電剤の含有量が1質量%以上であると、活物質材料層は優れた集電性能を示すことができる。一方、高容量化の観点から、導電剤の含有量は10質量%以下であることが好ましい。結着剤の含有量が2質量%以上であると、活物質材料層と集電体との優れた結着性を示すことができ、ひいてはサイクル後に更に優れた容量維持率を示すことを期待できる。一方、高容量化の観点から、結着剤の含有量は20質量%以下であることが好ましい。

20

【0073】

集電体は、表面に活物質材料層が設けられていない活物質材料無担持部分を含むことができる。活物質材料無担持部分は、集電タブとして働くことができる。

30

【0074】

第2の実施形態に係る電極は、例えば第1の実施形態に係る電池用活物質材料を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥し、活物質層を形成した後、プレスを施すことにより作製される。

【0075】

次に、図2を参照しながら、第2の実施形態に係る電極の一例を具体的に説明する。

【0076】

図2は、第2の実施形態に係る一例の電極の概略断面図である。

【0077】

図2に示す電極4は、集電体4aを具備する。集電体4aは、帯状の平面形状を有するアルミニウム箔である。

40

【0078】

電極4は、集電体4aの両面に設けられた活物質材料層4bを含む。活物質材料層4bは、図1を参照しながら先に説明した電池用活物質材料40を含む。

【0079】

以上に説明した第2の実施形態によると、電極が提供される。第2の実施形態に係る電極は、第1の実施形態に係る電池用活物質を含むので、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる。

【0080】

50

(第3の実施形態)

第3の実施形態によると、非水電解質電池が提供される。この非水電解質電池は、正極と、負極としての第2の実施形態に係る電極と、非水電解質とを具備する。

【0081】

次に、第3の実施形態に係る非水電解質電池を、より詳細に説明する。

【0082】

第3の実施形態に係る非水電解質電池は、正極を具備する。

【0083】

正極は、正極集電体と、正極集電体上に設けられた正極材料層とを具備することができる。

【0084】

正極材料層は、正極集電体の何れか一方の面に設けられていてもよいし又はその両面に設けられていてもよい。

【0085】

正極材料層は、正極活物質並びに任意に導電剤及び結着剤を含むことができる。

【0086】

正極集電体は、表面に正極材料層が設けられていない正極活物質材料無担持部分を含むことができる。正極活物質材料無担持部分は、正極集電タブとして働くことができる。

【0087】

正極は、例えば正極活物質、結着剤及び導電剤を適切な溶媒に懸濁してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体の表面に塗布し、乾燥して正極材料層を形成した後、プレスを施すことにより作製することができる。正極は、また、正極活物質、結着剤および導電剤をペレット状に形成して正極材料層とし、これを正極集電体上に配置することにより作製されても良い。

【0088】

第3の実施形態に係る非水電解質電池は、負極を更に具備する。この負極は第2の実施形態に係る電極である。第2の実施形態に関して説明したように、負極は、集電体、すなわち負極集電体と、この集電体上に設けられた活物質材料層、すなわち負極材料層とを具備する。負極材料層は、第1の実施形態に係る電池用活物質材料を含む。負極集電体は、表面に負極材料層が設けられていない負極材料無担持部分を含むことができる。この負極材料無担持部分は、負極集電タブとして働くことができる。

【0089】

正極及び負極は、正極材料層と負極材料層とが対向するように配置されて、電極群を構成することができる。正極材料層と負極材料層との間には、リチウムイオンは透過させるが電気を通さない部材、例えばセパレータを配置することができる。

【0090】

電極群は、様々な構造を有することができる。電極群は、スタック型構造を有していてもよいし、又は捲回型構造を有していてもよい。スタック型構造は、例えば、複数の負極及び複数の正極を、負極と正極との間にセパレータを挟んで積層させた構造を有する。捲回型構造の電極群は、例えば、負極及び正極をこれらの間にセパレータを挟んで積層させたものを捲回した缶型構造体でもよいし、又はこの缶型構造体をプレスすることによって得られる扁平型構造体でもよい。

【0091】

正極集電タブは、正極端子に電氣的に接続することができる。同様に、負極集電タブは、負極端子に電氣的に接続することができる。正極端子及び負極端子は、電極群から延出することができる。

【0092】

電極群は、外装部材に収納され得る。外装部材は、正極端子及び負極端子をその外側に延出させることができるような構造を有していてもよい。或いは、外装部材は、2つの外部端子を具備し、これらのそれぞれが正極端子及び負極端子のそれぞれに電氣的に接続さ

10

20

30

40

50

れるように構成されていても良い。

【0093】

第3の実施形態に係る非水電解質電池は、非水電解質を更に具備する。非水電解質は、電極群に含浸され得る。また、非水電解質は、外装部材に収納され得る。

【0094】

以下、第3の実施形態に係る非水電解質電池において用いることができる各部材の材料について、説明する。

【0095】

(1) 負極

負極において用いることができる材料は、第1の実施形態において説明したものである

10

【0096】

(2) 正極

正極活物質としては、種々の酸化物、硫化物、ポリマー等を使用することができる。

【0097】

正極活物質の例としては、二酸化マンガン(例えば $MnO_2$ )、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、 $Li_xMn_2O_4$ または $Li_xMnO_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物(例えば、 $Li_xNiO_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物(例えば $Li_xCoO_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ )、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ )、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(例えば $Li_xFePO_4$ 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 $Li_xCoPO_4$ など)、硫酸鉄(例えば $Fe_2(SO_4)_3$ )、バナジウム酸化物(例えば $V_2O_5$ )が含まれる。また、ポリアニリンやポリピロールなどの導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料、イオウ(S)、フッ化カーボンなどの有機材料及び無機材料を用いることもできる。

20

【0098】

正極活物質として、高い電池電圧を得られる化合物を用いることがより好ましい。そのような化合物の例には、リチウムマンガン複合酸化物(例えば $Li_xMn_2O_4$ )、リチウムニッケル複合酸化物(例えば $Li_xNiO_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物(例えば $Li_xCoO_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ )、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ )、及び、リチウムリン酸鉄(例えば $Li_xFePO_4$ )が含まれる。上記の式中、x及びyはそれぞれ0~1の範囲であることが好ましい。

30

【0099】

また、正極活物質として、式 $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$ により表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いることが可能である。式中、a、b、c及びdは、それぞれ、不等式 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.9$ 、 $0 < d < 0.5$ により表される関係を満たす。

40

【0100】

正極活物質は、上記の化合物の何れかを単独で含んでも良いし、又は2種以上を含んでも良い。

【0101】

常温溶融塩を含む非水電解質を用いる電池においては、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、及びリチウムニッケルコバルト複合酸化物からなる群より選択される化合物を用いることが好ましい。このような構成によれば、正極活物質と常温溶融塩との反応性が低くなるため、サイクル特性を更に向上させることができる。

【0102】

50

導電剤は、集電性能を高め、且つ活物質と正極集電体との接触抵抗を抑えるために必要に応じて用いられる。導電剤の例としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバーまたはカーボンナノチューブなどの炭素材料が挙げられる。

【0103】

結着剤は、活物質、導電剤、および正極集電体を結着させるために必要に応じて用いられる。結着剤の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、フッ素系ゴム、アクリル系ゴムおよびアクリル系樹脂が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0104】

正極層において、活物質、導電剤および結着剤は、それぞれ80質量%以上95質量%以下、3質量%以上18質量%以下、および2質量%以上17質量%以下の割合で含まれることが好ましい。

10

【0105】

導電剤は、3質量%以上の量にすることにより、上述した効果をより発揮することができる。導電剤は、18質量%以下の量にすることにより、電池を高温で保存したときに導電剤表面において生じる非水電解質の分解を抑制することができる。

【0106】

結着剤は、2質量%以上の量にすることにより十分な正極強度が得られる。結着剤は、絶縁材料であるため、17質量%以下の量にすることが好ましい。これにより、内部抵抗の増大を抑制できる。

20

【0107】

正極集電体は、アルミニウム箔、または、Mg、Zn及びSiからなる群より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。アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、20 $\mu$ m以下であることが好ましく、15 $\mu$ 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。Fe、Cu、Ni、Crなどの遷移金属を含有する場合、それらの含有量は1質量%以下であることが好ましい。

【0108】

正極材料層の密度は、3g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。

【0109】

(3) 非水電解質

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

30

【0110】

電解質の例としては、過塩素酸リチウム（LiClO<sub>4</sub>）、六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）、六フッ化砒素リチウム（LiAsF<sub>6</sub>）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>）、及びビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩、並びに、これらの混合物が含まれる。電解質は高電位においても酸化し難いものであることが好ましく、LiPF<sub>6</sub>が最も好ましい。

40

【0111】

有機溶媒の例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート；ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などの鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン（THF）、2メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）、ジオキソラン（DOX）などの環状エーテル；ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）などの鎖状エーテル； $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）、アセトニトリル（AN）及びスルホラン（SL）が挙げられる。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。

50

## 【0112】

G B Lと、P C、E C及び - ブチロラクトンG B Lのうち少なくとも2種以上とを混合した混合溶媒は、車載用電池などの高温環境下で使用される電池において好適に用いられる。

## 【0113】

また、液状非水電解質として、リチウムイオンを含有した常温溶融塩を用いることができる。

## 【0114】

常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいい、常温とは電源が通常作動すると想定される温度範囲をいう。電源が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が120 程度、場合によっては60 程度であり、下限は-40 程度、場合によっては-20 程度である。

10

## 【0115】

リチウム塩としては、非水電解質電池に一般的に利用されているような、広い電位窓を有するリチウム塩が用いられる。たとえば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2))_3$ などを挙げられるが、これらの限定されるものではない。これらは、単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。

## 【0116】

リチウム塩の含有量は、 $0.1 \sim 3 \text{ mol/L}$ であること、特に、 $1 \sim 2 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。リチウム塩の含有量を $0.1 \text{ mol/L}$ 以上にすることによって、電解質の抵抗を小さくすることができるため、大電流・低温放電特性を向上することができる。リチウム塩の含有量を $3 \text{ mol/L}$ 以下にすることによって、電解質の融点を低く抑えて常温で液状を保つことが可能となる。

20

## 【0117】

常温溶融塩は、例えば、4級アンモニウム有機物カチオンを有するもの、或いは、イミダゾリウムカチオンを有するものである。

## 【0118】

4級アンモニウム有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウム、トリアルキルイミダゾリウムなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルピリジニウムイオン、ピラゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、ペペリジニウムイオンなどが挙げられる。特に、イミダゾリウムカチオンが好ましい。

30

## 【0119】

なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0120】

また、アルキルピリジニウムイオンとしては、N-メチルピリジニウムイオン、N-エチルピリジニウムイオン、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-エチル-2メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-2,4ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

## 【0121】

なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、または2種以上混合して用いても良い。

## 【0122】

イミダゾリウムカチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0123】

50

ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオン、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムイオン、1 - メチル - 3 - エチルイミダゾリウムイオン、1 - メチル - 3 - ブチルイミダゾリウムイオン、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2 - ジメチル - 3 - エチルイミダゾリウムイオン、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムイオン、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0125】

なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、または2種以上を混合して用いても良い。

【0126】

(4) セパレータ

セパレータは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルローズ、またはポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含む多孔質フィルム、または、合成樹脂製不織布から形成されているものであり得る。ポリエチレンまたはポリプロピレンから形成された多孔質フィルムは、一定温度において溶融して、電流を遮断することが可能である。これらのフィルムをセパレータとして用いることにより、安全性をより向上できる。

【0127】

(5) 正極端子

正極端子は、導電性を有し、且つ、リチウム金属に対して3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下の範囲において電氣的に安定である材料から形成されることができる。正極端子は、アルミニウム、または、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される少なくとも一つの元素を含有するアルミニウム合金から形成されることが好ましい。正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極端子は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。

【0128】

(6) 負極端子

負極端子は、導電性を有し、且つ、0.4V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下の範囲において電気化学的に安定である材料から形成されることができる。そのような材料の例には、アルミニウム、又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される少なくとも一つの元素を含有するアルミニウム合金が含まれる。負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極端子は負極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0129】

(7) 外装部材

外装部材としては、例えば、ラミネートフィルム製容器または金属製容器を用いることができる。

外装部材2の形状及び大きさは電池寸法に応じて任意に設計される。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、ボタン型、シート型、又は積層型であって良い。外装部材としては、例えば、携帯用電子機器等に積載される小型電池用外装部材、又は二輪乃至四輪の自動車等に積載される大型電池用外装部材が使用される。

【0130】

ラミネートフィルムは、金属層と該金属層を被覆する樹脂層とからなる多層フィルムである。金属層は、アルミニウム箔又は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を含むラミネートフィルムを外装部材として用いた電池は、重量を減少させることができる。アルミニウム合金としては、Mg、Zn、又はSi等の元素を含む合金が好ましい。Fe、Cu、Ni、Cr等の遷移金属を含む場合、その含有量は1質量%以下であることが好ましい。これにより、高温環境下での長期信頼性、

10

20

30

40

50

放熱性を飛躍的に向上させることが可能となる。樹脂層は金属層を補強する働きを有し得る。樹脂層は、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、またはポリエチレンテレフタレート（PET）などの高分子から形成されることができる。

【0131】

外装部材を形成するラミネートフィルムの厚さは、0.5mm以下であることが好ましく、0.2mm以下であることがより好ましい。ラミネートフィルムは、熱融着することにより所望の形状に成形することができる。

【0132】

金属製容器は、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどから形成されることができる。アルミニウム合金は、Mg、Zn又はSiなどの元素を含むことが好ましい。合金中にFe、Cu、Ni又はCrなどの遷移金属が含有される場合、その含有量は1質量%以下であることが好ましい。金属製容器を形成する金属板の厚さは1mm以下であることが好ましく、0.5mm以下であることがより好ましく、0.2mm以下であることがさらに好ましい。

10

【0133】

次に、第3の実施形態に係る非水電解質電池の幾つかの例を、図面を参照しながら具体的に説明する。

【0134】

まず、第3の実施形態に係る第1の例の非水電解質電池を図3及び図4を参照しながら説明する。

20

【0135】

図3は、第3の実施形態に係る第1の例の非水電解質電池の概略断面図である。図4は、図3に示す非水電解質電池のA部の拡大断面図である。

【0136】

図3に示す非水電解質電池10は、外装部材1と、外装部材1に收容された電極群2とを具備する。

【0137】

外装部材2は、袋状の形状を有する。外装部材2は、ラミネート製容器である。

【0138】

外装部材2の内部には、更に非水電解質（図示せず）が收容されている。

30

【0139】

電極群2は、図4に示すように、正極3と、負極4と、複数枚のセパレータ5とを含む。電極群2は、図3に示すように、積層体が渦巻き状に捲回された構成を有する。この積層体は、セパレータ5、正極3、セパレータ5及び負極4をこの順で重ねた構成を有する。この捲回電極群2は、このような積層体を負極4が最外周に位置するように渦巻き状に捲回し、次いで巻き芯を抜いた後に加熱しながらプレスすることにより作製することができる。

【0140】

図4に示すように、正極3は、带状の正極集電体3aと、正極集電体3aの両面に形成された正極材料層3bとを含んでいる。正極集電体3aは、電極群2の最外周近傍において、表面に正極材料層3bが形成されていない正極材料無担持部（図示しない）を含んでいる。正極材料層3bは、正極活物質（図示しない）と導電剤（図示しない）と結着剤（図示しない）とを含んでいる。

40

【0141】

図4に示すように、負極4は、带状の負極集電体4aと、負極集電体4aの両面に形成された負極材料層4bとを含んでいる。負極集電体4aは、電極群2の最外周において、表面に負極材料層4bが形成されていない負極材料無担持部（図示しない）を含んでいる。負極材料層4bは、負極活物質（図示しない）と導電剤（図示しない）と結着剤（図示しない）とを含んでいる。

【0142】

50

正極 3 の正極材料無担持部には、図 3 に示す正極端子 6 が電氣的に接続されている。正極材料無担持部と正極端子 6 との接続は、例えば、超音波溶接によって行うことができる。同様に、正極 4 の負極材料無担持部には、図 3 に示す負極端子 7 が電氣的に接続されている。負極材料無担持部と負極端子 7 との接続は、例えば、超音波溶接によって行うことができる。正極端子 6 及び負極端子 7 は外装部材 1 から外に延出している。

【 0 1 4 3 】

次に、第 3 の実施形態に係る非水電解質電池の他の例を、図 5 及び図 6 を参照しながら説明する。

【 0 1 4 4 】

図 5 は、第 3 の実施形態に係る第 2 の例の非水電解質電池の部分切欠き概略斜視図である。図 6 は、図 5 に示す非水電解質電池の B 部の拡大断面図である。

10

【 0 1 4 5 】

図 5 及び図 6 に示す非水電解質電池 10 は、電極群 2 が、捲回型構造ではなく、積層型構造を有する点で、図 3 及び図 4 に示した第 1 の例の非水電解質電池と大きく異なる。

【 0 1 4 6 】

図 5 及び図 6 に示す非水電解質電池 10 は、ラミネートフィルム製の外装部材 1 と、外装部材 1 内に収納された積層型電極群 2 とを具備する。

【 0 1 4 7 】

積層型電極群 2 は、図 6 に概略的に示した構造を有する。すなわち、積層型電極群 2 は、带状の複数の正極 3 及び带状の複数の負極 4 が、正極材料層 3 b と負極材料層 4 b とが間にセパレータ 5 を介在させながら対向するように、交互に積層した構造を有する。

20

【 0 1 4 8 】

図 6 に示すように、それぞれの負極集電体 4 a は、その一端に、積層型電極群 2 から延出している負極材料無担持部 4 c を含む。これら負極材料無担持部 4 c は、負極集電タブとして働く。複数の負極集電タブ 4 c は、図 6 に示すように、1 つに束ねられ、負極端子 7 に電氣的に接続されている。

【 0 1 4 9 】

同様に、図示しないが、それぞれの正極集電体 3 a は、積層型電極群 2 から延出している正極材料無担持部を含んでいる。これらの正極材料無担持部は、正極集電タブとして働く。図示していないが、複数の正極集電タブは、1 つに束ねられ、正極端子 6 に電氣的に接続されている。

30

【 0 1 5 0 】

正極端子 6 及び負極端子 7 は、図 5 に示すように、外装部材 1 から互いに反対の向きに延出している。

【 0 1 5 1 】

次に、第 3 の実施形態に係る非水電解質電池の更なる他の例を、図 7 を参照しながら説明する。

【 0 1 5 2 】

図 7 は、第 3 の実施形態に係る第 3 の例の非水電解質電池が含む電極群の概略展開斜視図である。

40

【 0 1 5 3 】

図 7 に電極群 2 を示す非水電解質電池 10 は、セパレータ 5 が九十九に折り重ねられている带状のセパレータである点で、図 3 及び図 4 に示した第 1 の例の非水電解質電池並びに図 5 及び図 6 に示す第 2 の例の非水電解質と大きく異なる。

【 0 1 5 4 】

図 7 に示す電極群 2 は、シート状の複数の正極 3 と、シート状の複数の正極 4 と、九十九に折り重ねられている带状のセパレータ 5 とを含む。

【 0 1 5 5 】

旗状の正極 3 は、正極材料層 3 b が表面に形成された主部と、正極材料層 3 b が表面に形成されていない狭小部 3 c とを含む。狭小部 3 c は正極集電タブとして働く。同様に、

50

旗状の負極 4 は、負極材料層 4 b が表面に形成された主部と、負極材料層 4 b が表面に形成されていない狭小部 4 c とを含む。狭小部 4 c は負極集電タブとして働く。

【 0 1 5 6 】

九十九折状のセパレータ 5 の最上層には、そこに主部が載置されるように、1 枚の負極 4 が積層されている。セパレータ 5 が向き合って形成された空間には、正極 3 及び負極 4 が交互に挿入されている。それにより、セパレータ 5 を間に介在させて、正極 3 の主部、すなわち正極材料層 3 b と、負極 4 の主部、すなわち負極材料層 4 b とが対向している。

【 0 1 5 7 】

また、正極集電タブ 3 c と負極集電タブ 4 c とは、電極群 2 から同じ方向に突出している。図 7 に示す電極群 2 では、該電極群 2 の積層方向において、正極集電タブ 3 c 同士および負極集電タブ 4 c 同士が対向しているが、正極集電タブ 3 c と負極集電タブ 4 c とは対向していない。図示はしていないが、複数の正極集電タブ 3 c は、1 つに束ねられ、正極端子（図示しない）に電氣的に接続される。同様に、複数の負極集電タブ 4 c は、1 つに束ねられ、負極端子（図示しない）に電氣的に接続される。

10

【 0 1 5 8 】

以上に説明した第 3 の実施形態に係る非水電解質電池は、第 2 の実施形態に係る電極を具備する。よって、第 3 の実施形態に係る非水電解質電池は、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる。

【 0 1 5 9 】

（第 4 の実施形態）

20

第 4 の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第 3 の実施形態に係る非水電解質電池を含む。

【 0 1 6 0 】

第 4 の電池パックの構成は用途により適宜変更される。第 4 の実施形態によれば、先に述べたように、優れたサイクル特性と大電流特性とが要求される用途に好適に用いられる電池パックを提供することができる。具体的には、デジタルカメラの電源として、または、例えば二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、および、アシスト自転車の車載用電池として好適に用いられる電池パックを提供することができる。

【 0 1 6 1 】

30

次に、第 4 の実施形態に係る電池パックの一例を、図 8 及び図 9 を参照しながら説明する。

【 0 1 6 2 】

図 8 は、第 4 の実施形態に係る一例の電池パックの概略分解斜視図である。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 1 0 0 は、8 個の第 3 の実施形態に係る電池（単電池）2 1 を備える。8 個の電池 2 1 は、全ての正極端子 6 と全ての負極端子 7 とが同じ向きに突出している。図 8 及び図 9 に示すように、複数の電池 2 1 は、並列に接続されて組電池 2 2 を構成している。組電池 2 2 を構成する複数の電池 2 1 は、図 8 に示すように、粘着テープ 2 3 によって一体化されている。

40

【 0 1 6 4 】

正極端子 6 及び負極端子 7 が突出する側面に対向するように、プリント配線基板 2 4 が配置されている。プリント配線基板 2 4 には、図 9 にそれぞれ示す、サーミスタ 2 5、保護回路 2 6 及び外部機器への通電用の端子 2 7 が搭載されている。

【 0 1 6 5 】

図 8 及び図 9 に示すように、組電池 2 2 を構成する 8 つの単電池 2 1 のそれぞれの正極端子 6 は、正極側リード 2 8 を介して、プリント配線基板 2 4 の保護回路 2 6 の正極側コネクタ 2 9 に電氣的に接続されている。同様に、組電池 2 2 を構成する 8 つの単電池 2 1 のそれぞれの負極端子 7 は、負極側リード 3 0 を介して、プリント配線基板 2 4 の保護回

50

路 2 6 の負極側コネクタ 3 1 に電氣的に接続している。

【 0 1 6 6 】

サーミスタ 2 5 は、単電池 2 1 の温度を検知するように構成されている。電池 2 1 の温度に関する検知信号はサーミスタ 2 5 から保護回路 2 6 に送信される。保護回路 2 6 は、所定の条件で保護回路と外部機器への通電用端子 2 7 との間のプラス側配線 2 7 a 及びマイナス側配線 2 7 b を遮断できる。所定の条件とは、例えば、サーミスタ 2 5 の検出温度が所定温度以上になったとき、単電池 2 1 の過充電、過放電、過電流等を検知したときである。この検知方法は、個々の単電池 2 1 もしくは組電池 2 2 全体について行われる。個々の単電池 2 1 に対して検知を行う場合、電池電圧を検知してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検知してもよい。組電池 2 2 全体に対する検知は、個々の単電池 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極を挿入することで行うことができる。図 9 の場合、単電池 2 1 のそれぞれに電圧検知のための配線 2 6 a を接続しており、これら配線 2 6 a を通して検知信号が保護回路 2 6 に送信される。

10

【 0 1 6 7 】

組電池 2 2 について、正極端子 6 および負極端子 7 が突出する側面以外の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 3 3 が配置される。正極端子 6 および負極端子 7 が突出する側面とプリント配線基板 2 4 との間には、ゴムもしくは樹脂からなるブロック状の保護ブロック 3 4 が配置される。

【 0 1 6 8 】

この組電池 2 2 は、各保護シート 3 3、保護ブロック 3 4 及びプリント配線基板 2 4 と共に収納容器 3 5 に収納される。すなわち、収納容器 3 5 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面とのそれぞれに保護シート 3 3 が配置され、短辺方向の反対側の内側面にプリント配線基板 2 4 が配置される。組電池 2 2 は、保護シート 3 3 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。収納容器 3 5 の上面には、蓋 3 6 が取り付けられる。

20

【 0 1 6 9 】

なお、組電池 2 2 の固定には、粘着テープ 2 3 に代えて、熱収縮テープを用いても良い。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮チューブを周回させた後、該熱収縮チューブを熱収縮させて組電池を結束させる。

【 0 1 7 0 】

また、図 8 及び図 9 に示した電池パック 1 0 0 において、単電池 2 1 は並列に接続されているが、例えば図 1 0 に示すように直列に接続することもできる。無論、組み上がった電池パック 1 0 0 を直列及び / 又は並列に接続することもできる。

30

【 0 1 7 1 】

以上に説明した第 4 の実施形態に係る電池パックは、第 3 の実施形態に係る非水電解質電池を含む。そのため、第 4 の実施形態に係る電池パックは、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる。

【 0 1 7 2 】

[ 実施例 ]

以下に実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明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

【 0 1 7 3 】

< 電極の作製 >

( 実施例 1 - 1 )

実施例 1 - 1 では、以下の手順により、図 2 に示す電極 4 を作製した。

【 0 1 7 4 】

まず、N - メチルピロリドン ( N M P ) 中に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを溶解させた。次に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを溶解させた N M P に、導電剤としてのカーボンブラックを投入し、その後カーボンブラックを十分に分散させた。その後、この分散液に、二酸化チタン  $TiO_2$  ( B ) を投入した。その後、結着剤としてのボ

50

リフッ化ビニリデン ( P V D F ) を投入し、混合した。使用した P V D F の平均分子量は  $4 \times 10^5$  であった。

【 0 1 7 5 】

かくして、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カーボンブラック、 $TiO_2(B)$  及び P V D F を含み、ヒドロキシプロピルメチルセルロース：カーボンブラック： $TiO_2(B)$ ：P V D F の質量比が 9：10：80：1 である電極作製用スラリーを調製した。

【 0 1 7 6 】

得られたスラリーを、集電体 4 a である厚さが  $15 \mu m$  であるアルミニウム箔に塗布して乾燥して塗膜を得た。この塗膜をプレスした。プレスは、塗膜の密度が  $2.2 g/cm^3$  となるようにプレス圧を調節して行った。かくして、集電体 4 a と、その上に形成された活物質材料層 4 b とを具備した電極 4 が得られた。

【 0 1 7 7 】

得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 S E M で観察したところ、活物質材料層 4 b は、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。すなわち、活物質材料層 4 b が含む電池用活物質材料 4 0 は、複数の複合体 4 1 と、これらの複合体 4 1 間に位置した結着相 4 5 とを備えていた。各々の複合体 4 1 は、 $TiO_2(B)$  である活物質粒子 4 2 と、その表面全体を被覆した被覆層 4 3 とを含んでいた。被覆層 4 3 は、ヒドロキシメチルセルロースを含んでいた。被覆層 4 3 は、導電剤であるカーボンブラック 4 4 を更に含んでいた。また、複合体 4 1 間に位置した結着相 4 5 は、P V D F を含んでいた。

【 0 1 7 8 】

( 実施例 1 - 2 ~ 1 - 9 )

実施例 1 - 2 ~ 1 - 9 では、それぞれ、電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース：P V D F の質量%の比を表 1 に示すように変えた以外は実施例 1 - 1 と同様にして、電極 4 を作製した。

【 0 1 7 9 】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 S E M で観察したところ、活物質材料層 4 b は、実施例 1 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。

【 0 1 8 0 】

( 比較例 1 - 1 )

比較例 1 - 1 では、P V D F を使用せずに電極作製用スラリーを調製した以外は実施例 1 - 1 と同様にして、電極を作製した。比較例 1 - 1 において調製した電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース：カーボンブラック： $TiO_2(B)$  の質量%の比は 10：10：80 であった。

【 0 1 8 1 】

( 比較例 1 - 2 )

比較例 1 - 2 では、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを使用せずに電極作製用スラリーを調製した以外は実施例 1 - 1 と同様にして、電極を作製した。調製した電極作製用スラリー中のカーボンブラック： $TiO_2(B)$ ：P V D F の質量%の比は 10：80：10 であった。

【 0 1 8 2 】

( 比較例 1 - 3 )

比較例 1 - 3 では、電極作製用スラリーの調製に際し、N M P 中にヒドロキシプロピルメチルセルロースと共に P V D F を投入した以外は実施例 1 - 5 と同様にして、電極を作製した。

【 0 1 8 3 】

比較例 1 - 3 で得られた電極の活物質材料層を断面 S E M で観察したところ、活物質材料層は、図 1 1 に示すような電池用活物質材料 4 0' を含んでいることが確認された。こ

10

20

30

40

50

の電池用活物質材料 40' は、図 11 に示すように、 $TiO_2$  である複数の活物質粒子 42 を備えていた。活物質粒子 42 の表面には、ヒドロキシメチルセルロース相 43' と、ポリフッ化ビニリデン相 45' とが位置していた。ヒドロキシメチルセルロース相 43' 中及びポリフッ化ビニリデン相 45' 中には、カーボンブラック 44 が分散されていた。ここで、ヒドロキシメチルセルロース相 43' 中ではカーボンブラック 44 は均一に分散していたが、ポリフッ化ビニリデン相 45' 中ではカーボンブラック 44 は均一には分散されていなかった。また、ポリフッ化ビニリデン相 45' は、2 つ以上の活物質粒子 42 を結着していた。

【0184】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 9)

実施例 2 - 1 ~ 2 - 9 では、それぞれ、 $TiO_2$  (B) の代わりにチタン酸リチウム  $Li_4Ti_5O_{12}$  (以下、LTO と呼ぶ) を用いたこと以外は実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

【0185】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 9 において調製した電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース : P V D F の質量 % の比を、以下の表 2 に示す。

【0186】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4b は、実施例 1 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 40 と同様の構造を有する電池用活物質材料 40 を含んでいることが確認された。

【0187】

(比較例 2 - 1 ~ 2 - 3)

比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 では、それぞれ、 $TiO_2$  (B) の代わりに LTO を用いたこと以外は比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0188】

(実施例 3 - 1 ~ 3 - 9)

実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、 $TiO_2$  (B) と共に LTO を NMP に投入したこと以外は実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

【0189】

実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中の  $TiO_2$  (B) : LTO の質量 % の比を 40 : 40 とした。

【0190】

実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 のそれぞれにおいて調製した電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース : P V D F の質量 % の比を、以下の表 3 に示す。

【0191】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4b は、実施例 1 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 40 と同様の構造を有する電池用活物質材料 40 を含んでいることが確認された。

【0192】

(比較例 3 - 1 ~ 3 - 3)

比較例 3 - 1 ~ 3 - 3 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、 $TiO_2$  (B) と共に LTO を NMP に投入したこと以外は比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0193】

比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 3 では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中の  $TiO_2$  (B) : LTO の質量 % の比を 40 : 40 とした。

【0194】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 9)

実施例 4 - 1 ~ 4 - 9 では、それぞれ、 $TiO_2$  (B) の代わりにチタン酸ニオブ  $Nb_2$

10

20

30

40

50

TiO<sub>2</sub> (以下、NTOと呼ぶ)を用いたこと以外は実施例1-1~1-9のそれぞれと同様にして、電極4を作製した。

【0195】

実施例4-1~4-9において調製した電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDFの質量%の比を、以下の表4に示す。

【0196】

各実施例において得られた電極4の活物質材料層4bを断面SEMで観察したところ、活物質材料層4bは、実施例1-1と同様に、図1に示した電池用活物質材料40と同様の構造を有する電池用活物質材料40を含んでいることが確認された。

【0197】

(比較例4-1~4-3)

比較例4-1~4-3では、それぞれ、TiO<sub>2</sub>(B)の代わりにNTOを用いたこと以外は比較例1-1~1-3のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0198】

(実施例5-1~5-9)

実施例5-1~5-9では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、NTOと共にLTOをNMPに投入したこと以外は実施例4-1~4-9のそれぞれと同様にして、電極4を作製した。

【0199】

実施例5-1~5-9では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中のLTO：NTOの質量%の比を40：40とした。

【0200】

実施例5-1~5-9のそれぞれにおいて調製した電極作製用スラリー中のヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDFの質量%の比を、以下の表5に示す。

【0201】

各実施例において得られた電極4の活物質材料層4bを断面SEMで観察したところ、活物質材料層4bは、実施例1-1と同様に、図1に示した電池用活物質材料40と同様の構造を有する電池用活物質材料40を含んでいることが確認された。

【0202】

(比較例5-1~5-3)

比較例5-1~5-3では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、NTOと共にLTOをNMPに投入したこと以外は比較例4-1~4-3のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0203】

比較例5-1~5-3のそれぞれでは、調製した電極作製用スラリー中のLTO：NTOの質量%の比を40：40とした。

【0204】

(実施例6-1)

実施例6-1では、以下の手順により、図2に示す電極4を作製した。

【0205】

まず、純水中に、カルボキシメチルセルロースを溶解させた。次に、カルボキシメチルセルロースを溶解させた純水に、導電剤としてのカーボンブラックを投入し、その後カーボンブラックを十分に分散させた。その後、この分散液に、二酸化チタンTiO<sub>2</sub>(B)を投入した。その後、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)を投入し、混合した。使用したSBRの平均分子量は1×10<sup>6</sup>であった。

【0206】

かくして、カルボキシメチルセルロース、カーボンブラック、TiO<sub>2</sub>(B)及びSBRを含み、カルボキシメチルセルロース：カーボンブラック：TiO<sub>2</sub>(B)：SBRの質量比が9：10：80：1である電極作製用スラリーを調製した。

【0207】

10

20

30

40

50

得られたスラリーを、集電体 4 a である厚さが  $15 \mu\text{m}$  であるアルミニウム箔に塗布して乾燥して塗膜を得た。この塗膜をプレスした。プレスは、塗膜の密度が  $2.2 \text{ g/cm}^3$  となるようにプレス圧を調節して行った。かくして、集電体 4 a と、その上に形成された活物質材料層 4 b とを具備した電極 4 が得られた。

【0208】

得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4 b は、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。すなわち、活物質材料層 4 b が含む電池用活物質材料 4 0 は、複数の複合体 4 1 と、これらの複合体 4 1 間に位置した結着相 4 5 とを備えていた。各々の複合体 4 1 は、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  である活物質粒子 4 2 と、その表面全体を被覆した被覆層 4 3 とを含んでいた。被覆層 4 3 は、カルボキシメチルセルロースを含んでいた。被覆層 4 3 は、導電剤であるカーボンブラック 4 4 を更に含んでいた。また、複合体 4 1 間に位置した結着相 4 5 は、SBR を含んでいた。

10

【0209】

(実施例 6 - 2 ~ 6 - 9)

実施例 6 - 2 ~ 6 - 9 では、それぞれ、電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース : SBR の質量 % の比を表 6 に示すように変えた以外は実施例 6 - 1 と同様にして、電極 4 を作製した。

【0210】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4 b は、実施例 6 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。

20

【0211】

(比較例 6 - 1)

比較例 6 - 1 では、SBR を使用せずに電極作製用スラリーを調製した以外は実施例 6 - 1 と同様にして、電極を作製した。比較例 6 - 1 において調製した電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース : カーボンブラック :  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の質量 % の比は 10 : 10 : 80 であった。

【0212】

(比較例 6 - 2)

比較例 6 - 2 では、カルボキシメチルセルロースを使用せずに電極作製用スラリーを調製した以外は実施例 6 - 1 と同様にして、電極を作製した。調製した電極作製用スラリー中のカーボンブラック :  $\text{TiO}_2(\text{B})$  : SBR の質量 % の比は 10 : 80 : 10 であった。

30

【0213】

(比較例 6 - 3)

比較例 6 - 3 では、電極作製用スラリーの調製に際し、純水中にカルボキシメチルセルロースと共に SBR を投入した以外は実施例 6 - 5 と同様にして、電極を作製した。

【0214】

比較例 6 - 3 で得られた電極の活物質材料層を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層は、図 1 1 に示した電池用活物質材料 4 0 ' と同様の構造の電池用活物質材料を含んでいることが確認された。この電池用活物質材料は、 $\text{TiO}_2$  である複数の活物質粒子を備えていた。活物質粒子の表面には、カルボキシメチルセルロース相と、スチレンブタジエンゴム相とが位置していた。カルボキシメチルセルロース相中及びスチレンブタジエンゴム相中には、カーボンブラックが分散されていた。ここで、カルボキシメチルセルロース相中ではカーボンブラックは均一に分散していたが、スチレンブタジエンゴム相中ではカーボンブラックは均一には分散されていなかった。また、スチレンブタジエンゴム相は、2 つ以上の活物質粒子を結着していた。

40

【0215】

(実施例 7 - 1 ~ 7 - 9)

50

実施例 7 - 1 ~ 7 - 9 では、それぞれ、 $TiO_2(B)$  の代わりにチタン酸リチウム  $Li_4Ti_5O_{12}$  (以下、LTO と呼ぶ) を用いたこと以外は実施例 6 - 1 ~ 6 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

【0216】

実施例 7 - 1 ~ 7 - 9 において調製した電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース：SBR の質量%の比を、以下の表 7 に示す。

【0217】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4 b は、実施例 6 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。

10

【0218】

(比較例 7 - 1 ~ 7 - 3)

比較例 7 - 1 ~ 7 - 3 では、それぞれ、 $TiO_2(B)$  の代わりに LTO を用いたこと以外は比較例 6 - 1 ~ 6 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0219】

(実施例 8 - 1 ~ 8 - 9)

実施例 8 - 1 ~ 8 - 9 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、 $TiO_2(B)$  と共に LTO を純水に投入したこと以外は実施例 6 - 1 ~ 6 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

【0220】

実施例 8 - 1 ~ 8 - 9 では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中の  $TiO_2(B)$  : LTO の質量%の比を 40 : 40 とした。

20

【0221】

実施例 8 - 1 ~ 8 - 9 のそれぞれにおいて調製した電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース：SBR の質量%の比を、以下の表 8 に示す。

【0222】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4 b は、実施例 6 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。

【0223】

(比較例 8 - 1 ~ 8 - 3)

比較例 8 - 1 ~ 8 - 3 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、 $TiO_2(B)$  と共に LTO を純水に投入したこと以外は比較例 6 - 1 ~ 6 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

30

【0224】

比較例 8 - 1 ~ 比較例 8 - 3 では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中の  $TiO_2(B)$  : LTO の質量%の比を 40 : 40 とした。

【0225】

(実施例 9 - 1 ~ 9 - 9)

実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 では、それぞれ、 $TiO_2(B)$  の代わりにチタン酸ニオブ  $Nb_2TiO_7$  (以下、NTO と呼ぶ) を用いたこと以外は実施例 6 - 1 ~ 6 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

40

【0226】

実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 において調製した電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース：SBR の質量%の比を、以下の表 9 に示す。

【0227】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4 b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4 b は、実施例 6 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 4 0 と同様の構造を有する電池用活物質材料 4 0 を含んでいることが確認された。

【0228】

50

(比較例 9 - 1 ~ 9 - 3)

比較例 9 - 1 ~ 9 - 3 では、それぞれ、 $TiO_2(B)$  の代わりに NTO を用いたこと以外は比較例 6 - 1 ~ 6 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0229】

(実施例 10 - 1 ~ 10 - 9)

実施例 10 - 1 ~ 10 - 9 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、NTO と共に LTO を純水に投入したこと以外は実施例 9 - 1 ~ 9 - 9 のそれぞれと同様にして、電極 4 を作製した。

【0230】

実施例 10 - 1 ~ 10 - 9 では、それぞれ、調製した電極作製用スラリー中の LTO : NTO の質量%の比を 40 : 40 とした。 10

【0231】

実施例 10 - 1 ~ 10 - 9 のそれぞれにおいて調製した電極作製用スラリー中のカルボキシメチルセルロース : SBR の質量%の比を、以下の表 10 に示す。

【0232】

各実施例において得られた電極 4 の活物質材料層 4b を断面 SEM で観察したところ、活物質材料層 4b は、実施例 6 - 1 と同様に、図 1 に示した電池用活物質材料 40 と同様の構造を有する電池用活物質材料 40 を含んでいることが確認された。

【0233】

(比較例 10 - 1 ~ 10 - 3) 20

比較例 10 - 1 ~ 10 - 3 では、それぞれ、電極作製用スラリー調製に際し、NTO と共に LTO を純水に投入したこと以外は比較例 9 - 1 ~ 9 - 3 のそれぞれと同様にして、電極を作製した。

【0234】

比較例 10 - 1 ~ 10 - 3 のそれぞれでは、調製した電極作製用スラリー中の LTO : NTO の質量%の比を 40 : 40 とした。

【0235】

< 評価用セルの作製 >

上記のようにして作製した各電極 4 を使用して、以下の手順により、評価用セルを作製した。 30

【0236】

まず、上記で作製した電極 4 を 2 cm 四方の大きさに切り出し、これを作用極とした。また、2.0 cm 四方の大きさを有するリチウム金属箔を用意し、これを対極とした。そして、リチウム金属を用意し、これを参照極とした。作用極と対極とを、セパレータとしてのガラスフィルターを介して対向させた。互いに対向させた作用極及び対極、並びに参照極を、3 極式ガラスセルに入れた。この際、作用極と対極とに接触しないように参照極を挿入した。次に、作用極、対極及び参照極のそれぞれをガラスセルの端子に接続した。一方、混合溶媒に電解質として  $LiPF_6$  を溶解させて電解液を調製した。使用した混合溶媒は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比率 1 : 2 で含んでいた。  $LiPF_6$  の濃度は 1 mol / L であった。この電解液を 25 mL だけ量りとり、量り 40  
とったこの電解液をガラスセルに注いだ。セパレータと電極とを電解液で十分に含浸させた後、ガラスセルを密閉した。かくして、各実施例及び各比較例に係る評価用セルを作製した。

【0237】

< 充放電試験 >

上記で作製した評価用セルを用いて、25 の恒温槽内において充放電試験を行った。充放電レートは 1.0 C とした。1 度の充放電を 1 サイクルとして、50 サイクル行った。初回充放電後及び 50 サイクル後の容量をそれぞれ測定した。25 サイクル目と 50 サイクル目とにおいて、0.2 C 容量を確認した。初回放電容量を 100% とし、50 サイクル後の放電容量維持率 (%) を算出した。各実施例及び比較例についての容量維持率 50

の結果を、表 1 ~ 表 10 に示す。

【0238】

また、50 サイクル後における抵抗値 ( ) を測定した。抵抗値は、次のように測定した。交流インピーダンス測定装置に評価セルをセットし、300 MHz から 10 Hz までスイープさせながらインピーダンスを測定した。そのデータを *cole-cole* プロットに記し、その円弧の X 軸との最大交点を抵抗値として定めた。各実施例及び比較例についての 50 サイクル後における抵抗値の結果を、以下の表 1 ~ 表 10 に示す。

【0239】

<ピール強度の測定>

各実施例及び比較例において、アルミニウムに電極作製用スラリーを塗布して乾燥させたそれぞれの電極、すなわちプレス前の電極についてのピール強度 (g/cm) を測定した。

10

【0240】

ピール強度は、次のように測定した。まず、アルミニウムに電極作製用スラリーを塗布して乾燥させて得られた電極を、2 × 5 cm の短冊状に切り出して、測定用サンプルとした。次に、各測定用サンプルの活物質材料層の表面にテープを貼り、そのテープを引っ張り強度試験機にかけ、集電体から活物質材料層を剥離した。各実施例及び比較例のサンプルについての、活物質材料層の剥離に必要とされた力を、ピール強度として記録した。その結果を以下の表 1 ~ 表 10 に示す。

【0241】

20

【表 1】

実施例 1 系列 (活物質 TiO<sub>2</sub> (B))

	電極作製用スラリーにおけるヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDF の質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 1-1	10 : 0	5	20	29
実施例 1-1	9 : 1	15	33	22
実施例 1-2	8 : 2	18	43	20
実施例 1-3	7 : 3	21	57	19
実施例 1-4	6 : 4	21	56	18
実施例 1-5	5 : 5	20	51	19
実施例 1-6	4 : 6	18	49	21
実施例 1-7	3 : 7	15	47	23
実施例 1-8	2 : 8	13	41	27
実施例 1-9	1 : 9	11	34	34
比較例 1-2	0 : 10	8	13	84
比較例 1-3	5 : 5	24	55	40

30

40

【0242】

【表 2】

## 実施例 2 系列 (活物質 LT0)

	電極作製用スラリーにおけるヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDFの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後 容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後 抵抗値 (Ω)
比較例 2-1	10 : 0	7	25	20
実施例 2-1	9 : 1	21	42	14
実施例 2-2	8 : 2	25	53	12
実施例 2-3	7 : 3	29	75	10
実施例 2-4	6 : 4	29	77	9
実施例 2-5	5 : 5	28	67	11
実施例 2-6	4 : 6	25	56	12
実施例 2-7	3 : 7	21	55	12
実施例 2-8	2 : 8	18	49	13
実施例 2-9	1 : 9	15	47	13
比較例 2-2	0 : 10	10	35	18
比較例 2-3	5 : 5	80	71	17

10

20

【0243】

【表 3】

実施例 3 系列 (活物質 TiO<sub>2</sub>(B) + LT0)

	電極作製用スラリーにおけるヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDFの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後 容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後 抵抗値 (Ω)
比較例 3-1	10 : 0	7	24	27
実施例 3-1	9 : 1	19	39	21
実施例 3-2	8 : 2	24	48	17
実施例 3-3	7 : 3	26	66	16
実施例 3-4	6 : 4	27	68	14
実施例 3-5	5 : 5	26	60	15
実施例 3-6	4 : 6	24	52	19
実施例 3-7	3 : 7	19	50	20
実施例 3-8	2 : 8	16	43	24
実施例 3-9	1 : 9	12	36	30
比較例 3-2	0 : 10	11	30	37
比較例 3-3	5 : 5	31	59	29

30

40

【0244】

【表 4】

## 実施例 4 系列 (活物質 NT0)

	電極作製用スラリーにおけるヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDF の質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 4-1	10 : 0	3	15	44
実施例 4-1	9 : 1	12	25	35
実施例 4-2	8 : 2	14	33	33
実施例 4-3	7 : 3	17	45	31
実施例 4-4	6 : 4	17	40	30
実施例 4-5	5 : 5	14	39	32
実施例 4-6	4 : 6	13	37	34
実施例 4-7	3 : 7	10	35	38
実施例 4-8	2 : 8	7	32	41
実施例 4-9	1 : 9	4	27	42
比較例 4-2	0 : 10	2	12	57
比較例 4-3	5 : 5	16	39	45

10

20

【 0 2 4 5 】

【表 5】

## 実施例 5 系列 (活物質 LTO + NT0)

	電極作製用スラリーにおけるヒドロキシプロピルメチルセルロース：PVDF の質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 5-1	10 : 0	4	19	35
実施例 5-1	9 : 1	16	30	30
実施例 5-2	8 : 2	19	41	26
実施例 5-3	7 : 3	23	54	24
実施例 5-4	6 : 4	23	50	24
実施例 5-5	5 : 5	20	46	25
実施例 5-6	4 : 6	17	40	27
実施例 5-7	3 : 7	15	39	29
実施例 5-8	2 : 8	11	38	33
実施例 5-9	1 : 9	7	35	37
比較例 5-2	0 : 10	5	29	42
比較例 5-3	5 : 5	23	47	38

30

40

【 0 2 4 6 】

【表 6】

実施例 6 系列 (活物質 TiO<sub>2</sub> (B))

	電極作製用スラリーにおけるカルボキシメチルセルロース：SBRの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 6-1	10 : 0	6	21	33
実施例 6-1	9 : 1	16	35	24
実施例 6-2	8 : 2	20	47	26
実施例 6-3	7 : 3	27	63	25
実施例 6-4	6 : 4	22	66	20
実施例 6-5	5 : 5	22	56	23
実施例 6-6	4 : 6	17	52	26
実施例 6-7	3 : 7	17	50	27
実施例 6-8	2 : 8	15	47	30
実施例 6-9	1 : 9	13	33	37
比較例 6-2	0 : 10	10	15	88
比較例 6-3	5 : 5	33	64	46

10

20

【0247】

【表 7】

## 実施例 7 系列 (活物質 LT0)

	電極作製用スラリーにおけるカルボキシメチルセルロース：SBRの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温 50 サイクル後容量維持率 (%)	高温 50 サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 7-1	10 : 0	9	24	28
実施例 7-1	9 : 1	27	47	20
実施例 7-2	8 : 2	32	53	18
実施例 7-3	7 : 3	32	75	17
実施例 7-4	6 : 4	29	79	11
実施例 7-5	5 : 5	32	73	12
実施例 7-6	4 : 6	27	63	13
実施例 7-7	3 : 7	25	54	12
実施例 7-8	2 : 8	27	53	14
実施例 7-9	1 : 9	17	49	16
比較例 7-2	0 : 10	11	41	26
比較例 7-3	5 : 5	87	75	26

30

40

【0248】

【表 8】

実施例 8 系列 (活物質  $\text{TiO}_2$  (B) +  $\text{LiO}$ )

	電極作製用スラリーにおけるカルボキシメチルセルロース：SBRの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温50サイクル後容量維持率 (%)	高温50サイクル後抵抗値 ( $\Omega$ )
比較例 8-1	10 : 0	12	27	32
実施例 8-1	9 : 1	20	41	29
実施例 8-2	8 : 2	24	56	26
実施例 8-3	7 : 3	27	65	17
実施例 8-4	6 : 4	35	70	13
実施例 8-5	5 : 5	27	62	21
実施例 8-6	4 : 6	26	58	22
実施例 8-7	3 : 7	24	55	22
実施例 8-8	2 : 8	22	49	24
実施例 8-9	1 : 9	14	38	38
比較例 8-2	0 : 10	19	32	45
比較例 8-3	5 : 5	31	59	37

10

20

【0249】

【表 9】

実施例 9 系列 (活物質  $\text{NiO}$ )

	電極作製用スラリーにおけるカルボキシメチルセルロース：SBRの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温50サイクル後容量維持率 (%)	高温50サイクル後抵抗値 ( $\Omega$ )
比較例 9-1	10 : 0	8	23	43
実施例 9-1	9 : 1	13	31	38
実施例 9-2	8 : 2	15	38	35
実施例 9-3	7 : 3	23	46	35
実施例 9-4	6 : 4	24	44	37
実施例 9-5	5 : 5	20	42	40
実施例 9-6	4 : 6	15	41	40
実施例 9-7	3 : 7	14	41	42
実施例 9-8	2 : 8	16	38	45
実施例 9-9	1 : 9	11	27	46
比較例 9-2	0 : 10	10	18	64
比較例 9-3	5 : 5	17	38	52

30

40

【0250】

【表 10】

## 実施例 10 系列 (活物質 LTO + NTO)

	電極作製用スラリーにおけるカルボキシメチルセルロース：SBRの質量%の比	電極ピール強度 (g/cm)	高温50サイクル後容量維持率 (%)	高温50サイクル後抵抗値 (Ω)
比較例 10-1	10:0	3	26	38
実施例 10-1	9:1	17	35	37
実施例 10-2	8:2	21	42	33
実施例 10-3	7:3	24	44	31
実施例 10-4	6:4	31	54	24
実施例 10-5	5:5	24	52	31
実施例 10-6	4:6	20	44	33
実施例 10-7	3:7	15	43	37
実施例 10-8	2:8	14	43	38
実施例 10-9	1:9	11	35	40
比較例 10-2	0:10	8	34	45
比較例 10-3	5:5	23	54	41

10

20

## 【0251】

表 1 に示した結果から、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の電極 4 は、優れたピール強度と優れた容量維持率を示すことができたと共に、低い抵抗値を示すことができたことが分かる。この結果の理由を、以下に説明する。

## 【0252】

先に説明したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の電極 4 が含む電池用活物質材料 40 は、図 1 に示した電池用活物質材料 40 と同様の構造を有していた。

30

## 【0253】

電池用活物質材料 40 がこのような構造を有する実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の電極 4 では、活物質粒子 42 の表面全体がヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む被覆層 43 で被覆されているおかげで、活物質粒子 42 と非水電解質および結着相 45 との反応を抑制することができ、その結果、電極性能の劣化、電池の内部抵抗の上昇、非水電解質の劣化及び集電体 4a への活物質材料層 4b の接着性の低下を防ぐことができた。また、活物質粒子 42 と被覆層 43 とからなる複合体 41 間に位置した結着相 45 は、非水電解質を吸収することによる被覆層 43 の膨潤をおさえることができた。そのため、50 サイクル後も、被覆層 43 が存在することによって奏される上記効果を維持することができた。そして、結着相 45 は、優れた結着性を示すことができるポリフッ化ビニリデンを含んでいた。そのため、結着相 45 は、複合体 41 間の優れた結着性と、集電体 4a への活物質材料層 4b の優れた結着性を示すことができた。さらに、被覆層 43 は、結着相 45 と活物質粒子 42 との間の反応を抑えることができたため、結着相 45 の結着性を維持することができた。

40

## 【0254】

その結果、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の電極 4 は、優れたピール強度、優れた容量維持率、及び低い抵抗値を示すことができた。

## 【0255】

一方、表 1 に示したように、比較例 1 - 1 の電極は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の電極に比べ、乏しいピール強度及び乏しい容量維持率を示した。これは、比較例 1 - 1 では、活物

50

質粒子とそれを被覆する被覆層とからなる複数の複合体間に位置する結着相がなかったため、複合体間の結合性と集電体への活物質材料層の結着性とが共に乏しかったからであると考えられる。

【0256】

また、表1に示したように、比較例1-2の電極は、実施例1-1~1-9の電極に比べ、ピール強度、容量維持率及び抵抗値の全ての点で劣っていた。これは、比較例1-2の電極では、TiO<sub>2</sub>(B)である活物質粒子が被覆層によって被覆されていなかったために、活物質粒子が結着剤であるポリフッ化ビニリデンに接触し、ポリフッ化ビニリデンの分解が起こり、ポリフッ化ビニリデンの結着性の低下などが起こったためであると考えられる。また、比較例1-2の電極は、活物質粒子と非水電解質との反応が実施例1-1

10

【0257】

そして、表1に示したように、比較例1-3の電極は、実施例1-5の電極と同程度のピール強度及び容量維持率を示したものの、抵抗値が高かったことが分かる。比較例1-3の電極では、図11を参照しながら説明したように、活物質粒子42の表面にポリフッ化ビニリデン相45'が結着していた。このポリフッ化ビニリデン相45'は、電解質浸透性が低いため、リチウムイオンパスとしての機能が低い。そのため、比較例1-3の電極では、活物質粒子42におけるリチウムイオンの吸蔵放出が阻害されたと考えられる。また、ポリフッ化ビニリデン相45'は、図11を参照しながら先に説明したように、カーボンブラック44の分散能が低いと考えられる。そのため、比較例1-3の電極では、活物質材料層における電気伝導性が低いと考えられる。これらの結果、比較例1-3の電極は、高い抵抗値を示したと考えられる。

20

【0258】

表2に示した実施例2-1~2-9及び比較例2-1~2-3の結果、表3に示した実施例3-1~3-9及び比較例3-1~3-3の結果、表4に示した実施例4-1~4-9及び比較例4-1~4-3の結果、並びに表5に示した実施例5-1~5-9及び比較例5-1~5-3の結果は、表1に示した実施例1-1~1-9及び比較例1-1~1-3の結果と同様の傾向を示した。このことから、全ての実施例は、活物質粒子41の種類に関係なく、同様の効果が得られることが分かる。

30

【0259】

また、表1~表5に示す結果から、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとPVDFとを含み、且つ、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを10質量%以上の割合で含む活物質材料41を用いた場合に、より強度の高い電極が得られることが分かった。

【0260】

そして、表6に示した実施例6-1~6-9及び比較例6-1~6-3の結果、表7に示した実施例7-1~7-9及び比較例7-1~7-3の結果、表8に示した実施例8-1~8-9及び比較例8-1~8-3の結果、表9に示した実施例9-1~9-9及び比較例9-1~9-3の結果、並びに表10に示した実施例10-1~10-9及び比較例10-1~10-3の結果は、表1に示した実施例1-1~1-9及び比較例1-1及び1-3の結果、表2に示した実施例2-1~2-9及び比較例2-1及び2-3の結果、表3に示した実施例3-1~3-9及び比較例3-1及び3-3の結果、表4に示した実施例4-1~4-9及び比較例4-1~4-3の結果、並びに表5に示した実施例5-1~5-9及び比較例5-1~5-3の結果とそれぞれ同様の傾向を示した。このことから、被覆層43の材料としてカルボキシメチルセルロースを用い且つ結着相45の材料としてスチレンブタジエンゴムを用いた実施例も、ヒドロキシアルキルセルロース及びポリフッ化ビニリデンを用いた実施例と同様の効果が得られることが分かる。

40

【0261】

以上に説明した少なくとも1つの実施形態及び実施例によると、電池用活物質材料が提供される。この電池用活物質材料は、複数の複合体と、これらの複数の複合体間に位置し

50

た結着相とを備える。複合体は、活物質粒子と、この活物質粒子を被覆した被覆層とからなる。被覆層は、ヒドロキシアルキルセルロース及びカルボキシメチルセルロースから選ばれる少なくとも1種を含む。結着相は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム及びアクリル系ポリマーから選ばれる少なくとも1種からなる。このような電池用活物質材料は、該活物質材料を含む非水電解質電池において、活物質粒子と非水電解質および結着相との反応を抑制することができるので、当該非水電解質電池の電極性能の劣化、内部抵抗の上昇、及び非水電解質電の劣化などの問題を抑えることができる。これらの結果、この電池用活物質材料は、サイクル後に高い容量維持率を示すことができ且つサイクルによる抵抗値の上昇を抑えることができる非水電解質電池を実現することができる。

【0262】

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

【符号の説明】

【0263】

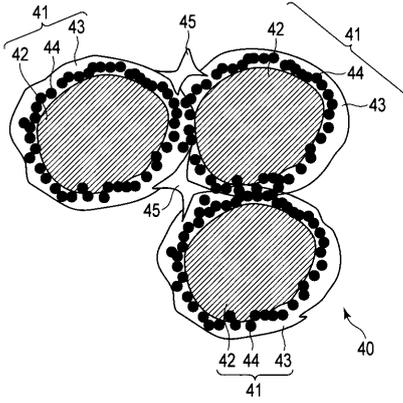
10 ... 非水電解質電池、100 ... 電池パック、1 ... 外装部材、2 ... 電極群、21 ... 単電池、22 ... 組電池、23 ... 粘着テープ、24 ... プリント配線基板、25 ... サーミスタ、26 ... 保護回路、26a ... 電圧検知のための配線、27 ... 外部機器への通電用の端子、27a ... プラス側配線、27b ... マイナス側配線、28 ... 正極側リード、29 ... 正極側コネクタ、30 ... 負極側リード、31 ... 負極側コネクタ、33 ... 保護シート、34 ... 保護ブロック、35 ... 収納容器、36 ... 蓋体、3 ... 正極、3a ... 正極集電体、3b ... 正極材料層、32 ... 正極活物質、4 ... 電極（負極）、4a ... 集電体（負極集電体）、4b ... 活物質材料層（負極材料層）、4c ... 負極集電タブ、40 ... 電池用活物質材料、41 ... 複合体、42 ... 活物質粒子（負極活物質）、43 ... 被覆層、43' ... ヒドロキシメチルセルロース相、44 ... 導電剤、45 ... 結着相、45' ... ポリフッ化ビニリデン相、5 ... セパレータ、5a ... 孔、6 ... 正極端子、7 ... 負極端子。

10

20

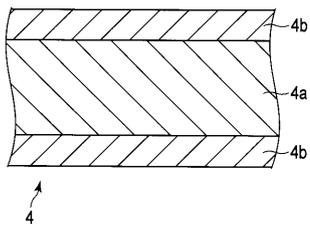
【 図 1 】

図 1



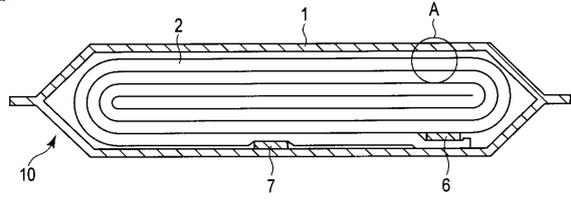
【 図 2 】

図 2



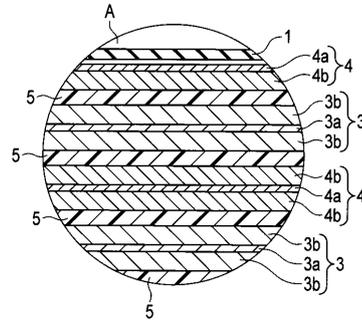
【 図 3 】

図 3



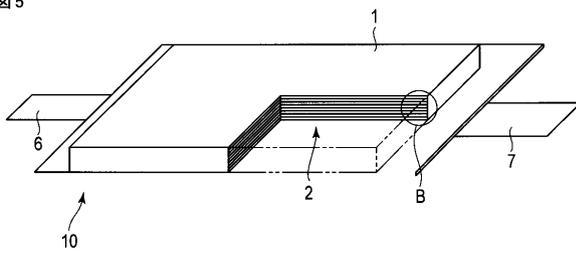
【 図 4 】

図 4



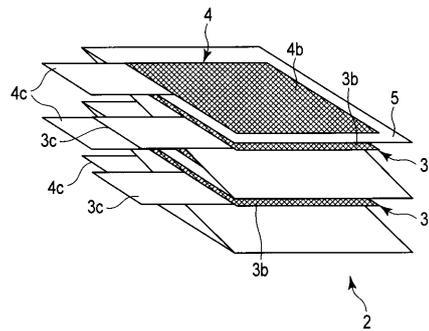
【 図 5 】

図 5



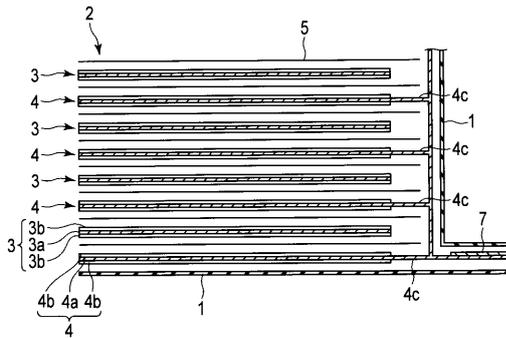
【 図 7 】

図 7



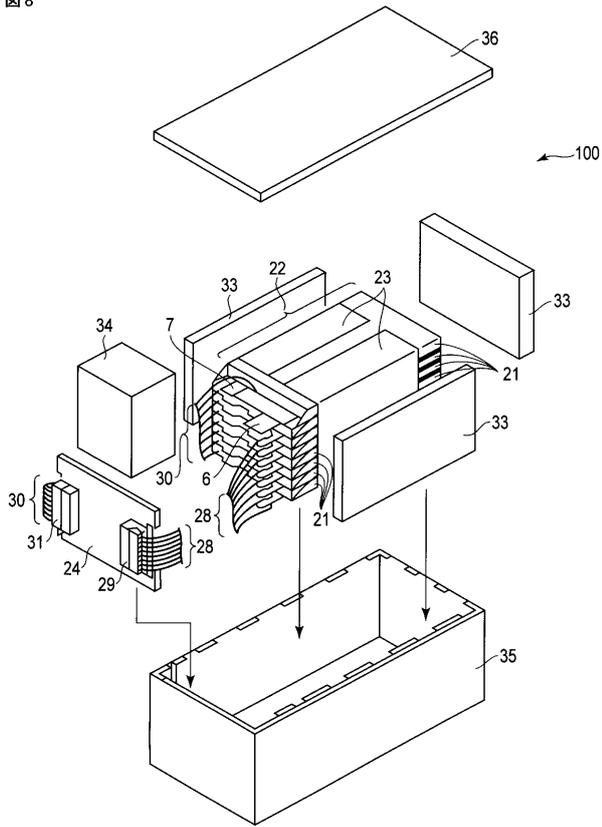
【 図 6 】

図 6



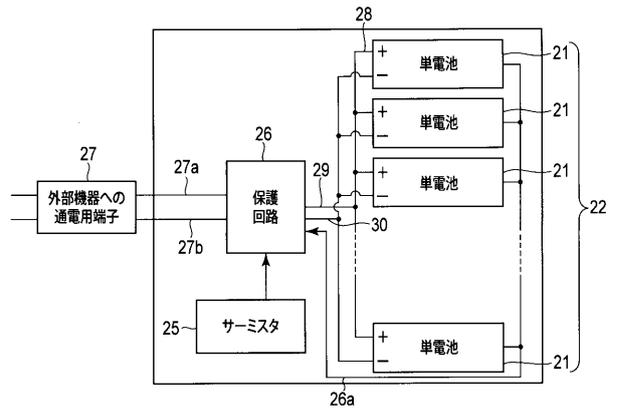
【 図 8 】

図 8



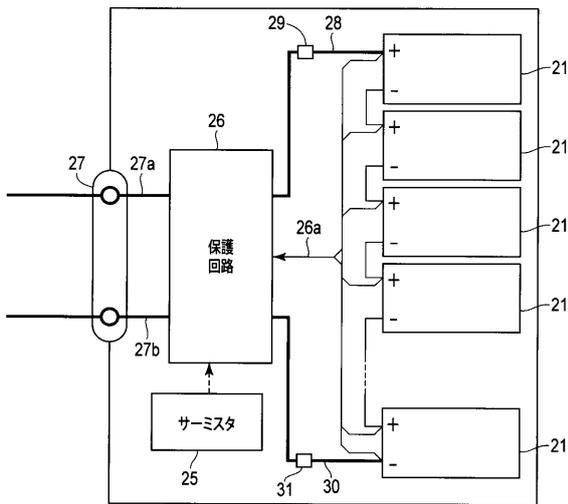
【 図 9 】

図 9



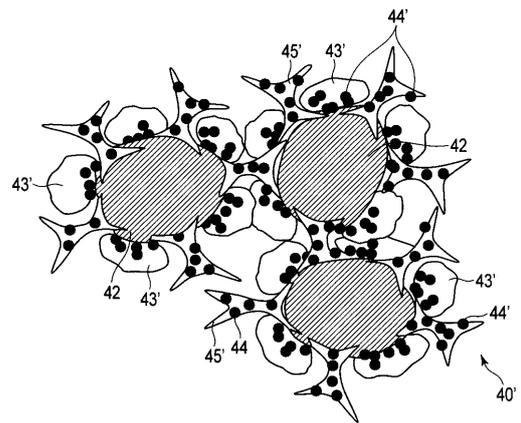
【 図 10 】

図 10



【 図 11 】

図 11



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
(74)代理人 100158805 弁理士 井関 守三		
(74)代理人 100179062 弁理士 井上 正		
(74)代理人 100124394 弁理士 佐藤 立志		
(74)代理人 100112807 弁理士 岡田 貴志		
(74)代理人 100111073 弁理士 堀内 美保子		
(72)発明者 岩崎 拓哉 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内		
(72)発明者 稲垣 浩貴 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 高見 則雄 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内		
Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA21 CA22 CB03 CB05 CB11 DA11 EA23 EA24 EA28		