

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7098558号

(P7098558)

(45)発行日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(24)登録日 令和4年7月1日(2022.7.1)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/13 (2010.01)

H 0 1 M 4/13

H 0 1 M 4/48 (2010.01)

H 0 1 M 4/48

H 0 1 M 4/485(2010.01)

H 0 1 M 4/485

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 4/66

A

H 0 1 M 10/36 (2010.01)

H 0 1 M 10/36

Z

請求項の数 18 (全35頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-47013(P2019-47013)
 (22)出願日 平成31年3月14日(2019.3.14)
 (65)公開番号 特開2020-53385(P2020-53385A)
 (43)公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)
 審査請求日 令和2年9月7日(2020.9.7)
 (31)優先権主張番号 特願2018-175271(P2018-175271)
 (32)優先日 平成30年9月19日(2018.9.19)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74)代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74)代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74)代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹
 (74)代理人 100179062
 弁理士 井上 正
 (74)代理人 100162570
 弁理士 金子 早苗

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極、二次電池、電池パック、車両、及び、定置用電源

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水系電解質を備える二次電池において使用するための電極であって、
 集電体と、

前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆する、有機分子による第1自己組織化膜と、
 前記第1自己組織化膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層と、
 を備える電極。

【請求項2】

前記有機分子は、 $R - X O_n$ で表される構造を含み、前記Rは、炭素鎖構造又は炭素鎖の末端に官能基を有する構造であり、前記Xは、Si、P、N及びCからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、前記nは、0、1、2又は3である請求項1記載の電極。

【請求項3】

前記Rで表される炭素鎖構造又は末端に官能基を有する炭素鎖構造は、フッ素を含む請求項2記載の電極。

【請求項4】

前記有機分子は、式(1) $A - R_1 - B$ で表される構造を有し、前記Aはカルボキシル基、フルオロアルキル基、ホスホン酸基、シラノール性ヒドロキシ基、及びアミノ基からなる群より選ばれる1種であり、前記 R_1 は、 $C_a H_b$ で表され、aは3以上17以下であり、bは1以上35以下であり、前記Bはカルボキシル基、ホスホン酸基、及びシラノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれる1種である請求項1に記載の電極。

【請求項 5】

エリプソメーターで測定される前記第 1 自己組織化膜の厚さが、0.4 nm 以上 5 nm 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

前記電極合剤層の表面の少なくとも一部を被覆し、かつ、前記電極合剤層を介して前記第 1 自己組織化膜と向き合う第 2 自己組織化膜を更に備える請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 7】

エリプソメーターで測定される前記第 2 自己組織化膜の厚さが、0.4 nm 以上 5 nm 以下である請求項 6 に記載の電極。

10

【請求項 8】

前記有機分子は、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロ - n - ヘキシルホスホン酸、10 - カルボキシデシルホスホン酸、ステアリン酸、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、及びオクタデシルホスホン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 9】

正極と、
負極と、
水系電解質と、
を備える二次電池であって、
前記正極と前記負極の少なくとも一方は請求項 1 ないし 8 の何れか 1 項に記載の電極である二次電池。

20

【請求項 10】

前記負極の備える負極活物質として酸化チタン、スピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物、ニオブチタン複合酸化物、及び斜方晶型 Na 含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくともひとつを含む請求項 9 記載の二次電池。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の二次電池を具備する電池パック。

【請求項 12】

通電用の外部端子と、
保護回路と、
をさらに含む請求項 11 に記載の電池パック。

30

【請求項 13】

複数の前記二次電池を具備し、前記二次電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせさせて電氣的に接続されている請求項 11 又は 12 に記載の電池パック。

【請求項 14】

請求項 11 ないし 13 の何れか 1 項に記載の電池パックを搭載した車両。

【請求項 15】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項 14 に記載の車両。

40

【請求項 16】

請求項 11 ないし 13 の何れか 1 項に記載の電池パックを具備した定置用電源。

【請求項 17】

水系電解質を備える二次電池において使用するための電極であって、
集電体と、
前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆する、有機分子による単分子膜と、
前記単分子膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層と
を備えた電極。

【請求項 18】

水系電解質を備える二次電池において使用するための電極であって、

50

集電体と、

前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆し、 $R - X O_n$ で表される構造を有し、前記Rは、炭素鎖構造又は炭素鎖の末端に官能基を有する構造であり、前記Xは、Si、P、N及びCからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、前記nは、0、1、2又は3である有機分子膜と、

前記有機分子膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層とを備える電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、電極、二次電池、電池パック、車両、及び、定置用電源に関する。

【背景技術】

【0002】

負極活物質として炭素材料やリチウムチタン酸化物を、正極活物質としてニッケル、コバルト、マンガン等を含有する層状酸化物を用いた非水電解質電池、特に二次電池が幅広い分野における電源として既に実用化されている。なお、このような非水電解質電池の形態は、各種電子機器用のといった小型の物から、電気自動車など大型の物まで多岐にわたる。これらの二次電池の電解質には、ニッケル水素電池や鉛蓄電池と異なり、エチレンカーボネートやメチルエチルカーボネートなどが混合された非水系の有機溶媒が用いられている。これらの溶媒を用いた電解質は、水溶液電解質よりも耐酸化性および耐還元性が高く、溶媒の電気分解が起こりにくい。そのため、非水系の二次電池では、2V～4.5Vの高い起電力を実現することができる。

【0003】

一方で、有機溶媒の多くは可燃性物質であり、二次電池の安全性は、水溶液を用いた二次電池に比べて安全性が課題とされている。有機溶媒系の電解質を用いた二次電池の安全性を向上させるために種々の対策がなされているものの、必ずしも十分といえない。また、非水系の二次電池は、製造工程において、ドライ環境が必要になるため、製造コストが必然的に高くなる。そのほか、有機溶媒系の電解質は水系と比較してLi伝導度が劣るので、二次電池の内部抵抗が高くなりやすい。このような問題の解決が、電池安全性や電池コストが重要視される電気自動車やハイブリッド電気自動車、さらには電力貯蔵向けの大型蓄電池用途においては、大きな課題となっている。

【0004】

2V以上の高い起電力を得るには非水電解質が必須となっている。安価でかつ安全性に優れた二次電池を実現するために、非水電解質から水系電解質への代替が期待されている。しかし、水系電解質を使用し2V以上の起電力を得ようとするれば、水溶媒の電気分解による自己放電が大きく、また集電体の腐食などの問題が生じるため、二次電池の動作が安定せず、満足な充放電を行う二次電池の実現には課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2013-152937号公報

特開2013-152825号公報

特開2016-177981号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、自己組織化膜による電極の表面処理により、電極における水素発生の要因となる水と活物質との接触を抑制することができ、水系電解質を使用した二次電池において水溶媒の電気分解や、集電体の腐食を抑制できる電極、その電極を用いた二次電池を提供することである。また、その二次電池を備える電池パック、及び、

10

20

30

40

50

その電池パックを備える車両及び定置用電源を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態の電極は、水系電解質を備える二次電池において使用するための電極であって、集電体と、第1自己組織化膜と、電極合剤層とを備える。第1自己組織化膜は、集電体の表面の少なくとも一部を被覆する。第1自己組織化膜は、有機分子による。電極合剤層は、第1自己組織化膜の少なくとも一部の上に配置される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】第1の実施形態に係る電極の一例を概略的に示す断面図

10

【図2】第2の実施形態に係る二次電池の部分切欠断面図。

【図3】図2の電池についての側面図。

【図4】第2の実施形態に係る二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図5】図4のA部の拡大断面図。

【図6】第3の実施形態に係る組電池の一例を示す斜視図。

【図7】第4の実施形態に係る電池パックの一例を示す斜視図。

【図8】第4の実施形態に係る電池パックの他の例の分解斜視図。

【図9】図8の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図10】第5の実施形態に係る一例の車両を概略的に示す断面図。

【図11】第5の実施形態に係る他の例の車両を概略的に示した図。

20

【図12】第6の実施形態に係る定置用電源を含むシステムの一例を示すブロック図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、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。

【0010】

(第1の実施形態)

30

非水系二次電池の課題を解決させるために、電解質の水溶液化の検討がなされている。水溶液電解質では、電池の充放電を実施する電位範囲を、溶媒として含まれている水の電気分解反応が起こらない電位範囲に留める必要がある。例えば、正極活物質としてリチウムマンガン酸化物および負極活物質としてリチウムバナジウム酸化物を用いることで、水溶液の電気分解を回避できる。これらの組み合わせでは、1～1.5V程度の起電力が得られるものの、電池として十分なエネルギー密度が得られにくい。

【0011】

正極活物質にリチウムマンガン酸化物、負極活物質として $LiTi_2O_4$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ などといったリチウムチタン酸化物を用いると、理論的には2.6～2.7V程度の起電力が得られ、エネルギー密度の観点からも魅力的な電池になりうる。このような正負極材料の組み合わせを採用した非水系のリチウムイオン電池では優れた寿命性能が得られ、このような電池は既に実用化されている。しかしながら、水溶液電解質においては、リチウムチタン酸化物のリチウム挿入脱離の電位は、リチウム電位基準にて約1.5V ($v.s. Li/Li^+$)であるため、水溶液電解質の電気分解が起こりやすい。特に負極においても、負極集電体、或いは負極と電氣的に接続されている金属製の外装缶の表面での電気分解による水素発生が激しく、その影響で集電体から活物質が容易に剥離し得る。そのため、このような電池では動作が安定せず、十分な充放電が困難であった。

40

【0012】

第1の実施形態に係る電極は、集電体と、集電体の表面に配置される電極合剤層と、を備える電極であって、集電体の表面の少なくとも一部に有機分子による自己組織化膜を有す

50

る。

【0013】

本実施形態の電極は正極及び負極として用いることができる。そのため、集電体とは正極集電体及び負極集電体のことを指す。電極合剤層とは正極合剤層及び負極合剤層のことを指す。電極活物質とは正極活物質及び負極活物質のことを指す。正極、及び負極に用いることのできる集電体や活物質については後述する。

【0014】

第1の実施形態に係る電極は、集電体と電極活物質を含む電極合剤層と自己組織化膜とを備える。集電体の表面の少なくとも一部は、有機分子による自己組織化膜（被覆層）により被覆されている。被覆層は集電体の表面すべてを被覆してもよく、集電体において電極合剤層により被覆されていない部分を被覆してもよい。集電体の表面すべてを被覆したほうが好ましい。被覆層は、集電体のタブの部分に更に設けられていることが好ましい。被覆層は、電極合剤層の表面上にも設けられていてもよい。電極合剤層は、被覆層の少なくとも一部の上に配置される。電極合剤層は、自己組織化膜の少なくとも一部を介して集電体と対向してもよい。電極合剤層は、一部が集電体上に設けられ、他の部分が自己組織化膜上に設けられていてもよい。

10

【0015】

有機分子は、 $R-XO_n$ （化1）で表される構造を有することが望ましい。（化1）において、Rは、炭素鎖構造又は炭素鎖の末端に官能基を有する構造であり、Xは、Si、P、N及びCからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、nは、0、1、2又は3である。

20

【0016】

有機分子は、炭素からなる主鎖と反応官能基を有し得る。反応官能基の例は、ホスホン酸、カルボン酸、イソシアニド、イソシアネート、硫黄を含む。反応官能基として、炭素骨格を側鎖に有する有機分子が挙げられる。有機分子の具体例には、デシルトリクロロシラン（ $C_{10}H_{21}SiCl_3$ ）、オクタデシルトリメトキシシラン（ $C_{18}H_{37}SiO_3(CH_3)_3$ ）、プロピルトリメトキシシラン（ $C_3H_7SiO_3(CH_3)_3$ ）、デシルホスホン酸（ $C_{10}H_{21}PO(OH)_2$ ）、ヘキシルホスホン酸（ $C_6H_{13}PO(OH)_2$ ）、オクタデシルホスホン酸（ $C_{18}H_{37}PO(OH)_2$ ）、ヘキシルイソシアニド（ $C_6H_{13}NC$ ）、デシルイソシアネート（ $C_{12}H_{25}NCO$ ）、ヘキシルイソシアネート（ $C_6H_{13}NCO$ ）、ステアリン酸（ $C_{17}H_{35}COOH$ ）などが含まれる。これらの有機分子は、基板上に自己組織化膜を形成することができる。被覆層の厚さは、これらの有機分子の炭素鎖長を調整することで所望の厚さに設定することができる。

30

【0017】

また、有機分子は炭素鎖Rにフッ素を含むことが好ましい。これは、フッ素が含まれることで自己組織化膜の疎水性が向上するため、電極における水素発生の要因となる水と活物質との接触を抑制することができるからである。Rは炭素鎖であり末端に反応官能基を含んでも良い。反応官能基は、例えば、Si、P、N、Cのうち少なくとも一種の元素を含む。

【0018】

有機分子は、式（1） $A-R_1-B$ で表される構造を有していてもよい。Aはカルボキシル基、フルオロアルキル基、ホスホン酸基、シラノール性ヒドロキシ基（silanolic hydroxy groups）、及びアミノ基からなる群より選ばれる1種であり、 R_1 は、 C_aH_b で表され、aは3以上17以下であり、bは1以上35以下であり、Bはカルボキシル基、ホスホン酸基、及びシラノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれる1種である。

40

【0019】

有機分子は、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロ - n - ヘキシルホスホン酸、10 - カルボキシデシルホスホン酸、ステアリン酸、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、及びオクタデシルホスホン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

50

【 0 0 2 0 】

この被覆層は電極と有機分子とを自己組織化的に化学反応させることで集電体の表面に形成される。ここで自己組織化的にとはどのようなものか説明する。自己組織化的にとは、有機分子の反応部位が基板の反応サイトと反応する際に、有機分子同士は静電気的な反発により互いに吸着することなく基板に化学的に結合することを意味する。その結果、原理的には基板の反応サイトに対して、有機分子の反応部位が全て結合した段階で、それ以降基板への有機分子の結合は停止する。そのため最終的には、基板に対して有機分子が一層のみ結合した自己組織化単分子膜（自己組織化膜）による被覆層が形成される。また、有機分子同士に静電気的な反発があることで、例えばストライプ構造などのパターンを有する均一な膜を形成することができる。

10

【 0 0 2 1 】

この反応が電極で生じると、集電体を基板として有機分子が自己組織化膜として集電体に化学的に結合し、被覆層を形成する。この被覆層が集電体に形成されることで電極表面への水分子の接触が抑制される。そのため、第1の実施形態に係る電極を負極に用いた場合は、負極での水還元分解を低減させることができ、第1の実施形態に係る電極を正極に用いた場合は、正極での集電体の腐食を抑制することができる。また、正極、負極いずれの場合でも被覆層が単分子膜で十分に薄いために、電極のLi伝導性や電子伝導性を損ねることなく、これらの効果を実現できる。なお、単分子膜の方が好ましいが、自己組織化膜は単分子膜に限られず、多層膜になることもできる。多層膜であっても、単分子膜と同様の働きをすることができる。多層膜は、前記（化1）におけるRにおいて、炭素鎖の末端に反応官能基を有することで形成することができる。

20

【 0 0 2 2 】

電極合剤層についても同様に有機分子は化学的に結合することができるため、電極合剤層にも集電体と同じように自己組織化膜の被覆層を形成することができる。

【 0 0 2 3 】

また、この被覆層は電極合剤層や集電体の表面上に形成することができるが、電極合剤層にはアセチレンブラックやグラファイトなどの炭素材料やZnやAlなどの金属材料を導電剤として、またPVdFやPTFEなどの樹脂を結着剤として含んでいる。それら導電剤や結着材の表面にも被覆層を形成できる。このように、電極合剤層や集電体の表面に被覆層を存在させることで、電解質中に含まれる水系溶媒と接触した際に生じる水溶媒の電気分解や、導電剤や集電体に使用されている金属の溶出、つまり腐食が抑制できる。

30

【 0 0 2 4 】

被覆層は、例えば自己組織化膜を形成する有機分子が溶解した溶液に対して、電極もしくは基材を浸漬させ、その後加熱乾燥させることで形成することができる。また、前記溶液と電極もしくは基材を密閉容器内に設置し加熱することで、被覆層を形成することもできる。加えて、電極もしくは基材に対して、前記溶液を塗布後、加熱乾燥させても被覆層を形成させることもできる。加熱乾燥では、例えば100以上で加熱乾燥させると、被覆層を電極や基材によりよく反応させることができる。しかし、例えば、200以上といった高温で乾燥させると電極、例えばバインダや、有機分子自体が分解してしまうため好ましくない。

40

【 0 0 2 5 】

電極として集電体と電極合剤層との積層体を用いた場合、有機分子が溶解した溶液は、電極合剤層に含浸される。したがって、自己組織化膜は、集電体の表面のうち、電極合剤層が集電体と接していない部分と、電極合剤層の表面とに形成される。また、自己組織化膜は、集電体のタブの表面、集電体の側面、電極合剤層の側面、及び、電極合剤層内の隙間にも設けられ得る。

【 0 0 2 6 】

基材として集電体を用いた場合、自己組織化膜は、集電体の表面の少なくとも一部、例えば、全面にわたって形成される。自己組織化膜が設けられた集電体の主面に、電極合剤層の材料を含むスラリーを塗布して乾燥させることにより、集電体、自己組織化膜、及び電

50

極合剤層がこの順で積層した電極を得ることができる。このとき、自己組織化膜はタブの表面の少なくとも一部にも形成され得る。

【0027】

有機分子を溶解させる溶液としては、有機分子の溶解性が高く、なおかつ有機分子の縮合反応を抑制するような溶媒が好ましい。有機分子の種類にもよるが、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどのシクロアルカン類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどのアルキルアルコール類、水などを単独、もしくは混合して用いることができる。

【0028】

例えば、本実施形態に係る電極を負極に用いた場合、電位が卑になっている電極表面において、自己組織化膜による被覆層が負極表面に存在することで、水溶媒が直接に負極に接触することを抑制し、水溶媒の還元分解反応を低減できる。また、電位的には低い負極においても電解質のpHが強酸、強アルカリの場合は、集電体や導電剤として金属材料を使用した場合、金属溶出が懸念される。しかし、負極表面に被覆層が形成されることで、溶出した金属イオンの溶媒和が抑制され、電極表面近傍からの金属イオンの拡散が抑制されることで、反応速度論的に腐食が抑制される。

【0029】

また例えば、本実施形態に係る電極を正極に用いた場合は負極で記載した場合と同様に水電気分解や腐食を抑制することができる。特に、高電位になる正極においては腐食の影響が懸念されるため、被覆層による腐食抑制の効果は大きい。

【0030】

そのため、本実施形態に係る電極が、負極や正極に用いられた二次電池は、電池特性である自己放電の抑制や、充放電効率の向上、寿命を向上させることができる。

【0031】

本実施形態に係る電極を正極及び負極の両方に用いた場合は、上記の被覆層を備える正極、負極により向上する電池特性を相乗させることができるため、正負極の双方に被覆層を形成した場合には、電池特性は相乗的に向上することができ、より電池特性を向上させることができる。

【0032】

被覆層の厚さは、集電体上に形成される場合も、電極合剤層上に形成される場合であっても、0.4 nm以上5 nm以下が好ましい。この範囲の厚みで被覆層が存在することで、電極のLi伝導性や電子伝導性を損ねることなく水電気分解や電極の腐食などの副反応を抑制できる。また、被覆層の厚さは、より好ましくは0.7 nm以上2.5 nm以下である。被覆層の厚さがこの範囲にあると、電池特性と副反応抑制との両立に効果的である。被覆層の厚さの範囲は、単分子膜でも多層膜でも同様のことが言える。

【0033】

被覆層の厚さは、例えばエリブソメーター(J.A. Woollam Co. Inc., Typ M44)により測定することができる。光源として波長400 - 800 nmのキセノンアークランプを使用し、入射角75°、試料表面の三点の平均としてスペクトルを測定し、膜厚を算出することができる。電極の集電体と電極合剤層の界面に形成された被覆層厚さを測定する場合は、合剤層をエタノールなどにより溶解させて集電体表面を露出させてから、集電体上の被覆層の膜厚を測定することができる。

【0034】

被覆層が0.4 nm未満である場合は、水系溶媒の水分子と電極表面が近接することで、水の電気分解や金属材料の腐食を十分に抑制することができない。一方で、5 nmより厚い場合は、電極のLi伝導性や電子伝導性の低下が顕著であるため、電池特性が大きく低下してしまう。より好ましい被覆層の厚さは、電極合剤層表面においては0.5 nm以上2 nm以下で、集電体表面では1.0 nm以上4.0 nm以下である。この範囲にあれば水電気分解や腐食を抑制しつつ電極のLi伝導性を維持できる。集電体上に設けられた被

10

20

30

40

50

覆層の厚みは、Li 伝導を考慮する必要がないため、電極合剤層上に設けられた被覆層と比較して大きくすることができる。

【0035】

また、被覆層が自己組織化膜であることは、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) 観察により観測できる。サンプル表面の500nm×500nmの領域を、原子間力顕微鏡 (例えば、Digital Instruments社 型式: NanoScope III) により、カンチレバーにシリコンチップ [NCH-50] を使用し、タッピングモードで測定して、得られた位相像からサンプル表面の微小な厚さ変化を測定できる。それにより、炭素鎖が規則的に配列し、例えばストライプ構造などのパターンを形成していることが確認できる。

【0036】

ここで、有機分子の測定方法について説明する。

有機分子は、例えばX線光電子分光測定 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) による検出を用いて確認することができる。例えば、先ず、初回充電を実施済みのリチウム二次電池を放電した後、この電池を解体して電極を取り出す。取り出した電極を純水で30分間洗浄した後、80℃の温度環境下で24時間真空乾燥させる。乾燥後、温度を25℃に戻し、測定エリア 800μm、スパッタレート2.9nm/min、AlK線を線源として例えば複合型電子分光分析装置 (PHI製 ESCA-5800) を用いてXPS測定を実施し、取り出した電極表面に存在する有機分子の反応官能基を確認することができる。集電体表面について測定を実施する場合は、あらかじめ電極合剤層をエタノールなどにより溶解させて集電体表面を露出させてから、測定を行うことができる。

【0037】

集電体と電極合剤層との積層体を、有機分子を溶解した溶液に浸漬させる方法により被覆層を設けた場合、集電体表面上には、被覆層が設けられた部分と、被覆層が設けられていない部分とが混在し得る。集電体表面のうち電極合剤層と接していた部分には、被覆層が形成されにくいためである。エリプソメーターでは測定領域に存在する被覆層の厚さを測定するため、被覆層の存在しない部分も含めて、測定領域内に存在する被覆層の厚さを測定する。すなわち、エリプソメーターの測定においては、被覆層が設けられた部分と被覆層が設けられていない部分とが混在した領域を測定領域とする。そのため、集電体上に設けられた被覆層の厚さは、電極合剤層の表面上に設けられた被覆層の厚さよりも薄く測定され得る。

【0038】

本実施形態に係る電極は、集電体と、集電体の表面に配置される電極合剤層と、を備える電極であって、集電体の表面の少なくとも一部に有機分子による自己組織化膜を有する。そのため、電解質の水電気分解や電極の腐食といった副反応抑制をすることができ、電池特性である自己放電の抑制や、充放電効率の向上、寿命を向上させることができる。

【0039】

図1は、第1の実施形態に係る電極の一例を概略的に示す断面図である。図1に示す電極500は、集電体501と集電体501の上に配置される電極合剤層502とを備える。集電体501は、電極合剤層502により被覆されていない部分、すなわち、タブ501aを含む。電極合剤層502は、複数の活物質粒子502aを含む。電極合剤層502は多孔質である。

【0040】

図1に示す電極500は、集電体501と電極合剤層502との積層体を、有機分子溶液に浸漬した後乾燥させることにより得られたものである。集電体501の主面において、活物質粒子502aが接触していない部分は、第1自己組織化膜503cにより被覆されている。電極合剤層502の各々の主面は、第2自己組織化膜503bにより被覆されている。集電体のタブ501aの両方の主面は、第3自己組織化膜503aにより被覆されている。第1乃至第3自己組織化膜は、互いに同一の有機分子からなる。なお、第1乃至第3自己組織化膜は、互いに異なる有機分子を含んでいてもよい。

【0041】

10

20

30

40

50

集電体 501 及び集電体のタブ 501a の側面の少なくとも一部も、自己組織化膜により被覆されていてもよい。また、電極合剤層 502 の側面の少なくとも一部も、自己組織化膜により被覆されていてもよい。更に、電極合剤層 502 内の活物質粒子 502a の表面上も、自己組織化膜により被覆されていてもよい。

【0042】

第1乃至第3自己組織化膜は、同じ有機分子より形成されてもよく、それぞれ異なる有機分子でもよい。また、第1乃至第3自己組織化膜を自己組織化膜とも記載する。

【0043】

(第2の実施形態)

第2の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、水系電解質と、を備え、正極と負極の少なくとも一方は第1の実施形態に係る電極である。第2の実施形態に係る二次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詳しく説明する。

10

【0044】

1) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体上に配置されている負極合剤層とを含む。負極合剤層は、負極集電体の少なくとも1つの面上に配置されている。例えば、負極集電体上の1つの面に負極合剤層が配置されていてもよく、または負極集電体上の1つの面とその裏面とに負極合剤層が配置されていてもよい。

【0045】

負極合剤層は、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、およびリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む負極活物質を含む。これら酸化物は1種類で用いることもできるし、複数種類を用いても良い。これらの酸化物では、リチウム電位基準にて1V以上2V以下(v.s. Li/Li⁺)の範囲内でLi挿入脱離反応が起こる。そのため、二次電池の負極活物質としてこれらの酸化物を用いた場合には、充放電に伴う体積膨張収縮変化が小さいことから長寿命を実現することができる。

20

【0046】

負極集電体には、Zn、Ga、In、Bi、Tl、Sn、Pb、Ti、Alから選ばれる少なくとも1種の元素Aを集電体内に含むことが好ましい。これらの元素は、これらの1種類で用いることもできるし、複数種類の元素を用いてもよく、金属または金属合金として含むことができる。このような金属および金属合金は、単独で含まれていてもよく、或いは2種以上を混合して含んでいてもよい。これらの元素Aを集電体内に含んだ場合、集電体の機械的強度が高められ、加工性能が向上する。さらに、水系溶媒の電気分解を抑制し、水素発生を抑制させる効果が増加する。上記元素Aのなかでも、Zn、Pb、Ti、Alがより好ましい。

30

【0047】

集電体は、例えばこれらの金属からなる金属箔である。また、集電体は、例えばこれらの金属を含んだ合金からなる箔である。このような箔は、元素A以外に例えば後述する元素を1種または2種以上含み得る。金属体の形状としては、箔以外にも、例えばメッシュや多孔体などが挙げられる。エネルギー密度や出力向上のためには、体積が小さく、表面積が大きい箔の形状が望ましい。

40

【0048】

また、負極集電体は、元素Aとは異なる金属を含んだ基板を含むことができる。このような場合、この基板の表面の少なくとも一部に元素Aを含む化合物が存在することで、水素発生を抑制できる。表面に存在する元素Aを含む化合物は、負極合剤層と接するように配置されていることが望ましい。例えば基板に元素Aのメッキを施して、基板の表面に元素Aを存在させることができる。または、基板の表面に元素Aを含む合金を用いたメッキ処理を施すことができる。

【0049】

集電体は、元素Aからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。これら元素A酸化物、および/または元素A水酸化物、および/または塩基性炭酸元素

50

A化合物、および/または元素Aの硫酸化合物は、集電体の表面領域の少なくとも一部において、表面から深さ方向へ5 nm以上1 μm以下までの深さ領域において含まれていることが好ましい。なお、元素Aの酸化物の例としてはZnO、元素Aの水酸化物の例としてはZn(OH)₂、元素Aの塩基性炭酸化合物の例としては2ZnCO₃・3Zn(OH)₂、元素Aの硫酸化合物の例としては、ZnSO₄・7H₂Oなどが挙げられる。

【0050】

集電体の表層部分に元素Aの酸化物、元素Aの水酸化物、元素Aの塩基性炭酸化合物、および元素Aの硫酸化合物の何れかが少なくとも1種存在すると、水素発生を抑制することができる。また、これらの化合物が集電体の表層部分に存在すると、集電体と活物質との密着性が向上し、電子伝導のパスを増やすことができることからサイクル特性の向上と、低抵抗化が可能である。

10

【0051】

基板は、Al、Fe、Cu、Ni、Tiから選択される少なくとも1種の金属を含むことが好ましい。これらの金属は、合金として含むこともできる。また、基板は、このような金属および金属合金を単独で含むことができ、或いは2種以上を混合して含むことができる。軽量化の観点から、基板がAl、Ti、またはこれらの合金を含むことが好ましい。

【0052】

集電体に元素Aからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含んでいるかどうかは、先述したように電池を分解し、その後、例えば誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)発光分析を行うことで、調べることができる。

20

【0053】

負極活物質は、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、およびリチウムチタン複合酸化物からなる群より選択される1種類又は2種類以上の化合物を含む。リチウムチタン複合酸化物の例に、ニオブチタン酸化物およびナトリウムニオブチタン酸化物が含まれる。これらの化合物のLi吸蔵電位は、1V(vs. Li/Li⁺)以上3V(vs. Li/Li⁺)以下の範囲であることが望ましい。

【0054】

チタン酸化物の例に、単斜晶構造のチタン酸化物、ルチル構造のチタン酸化物、アナターゼ構造のチタン酸化物が含まれる。各結晶構造のチタン酸化物は、充電前の組成がTiO₂、充電後の組成がLi_xTiO₂(xは0 < x < 2)で表すことができる。また、単斜晶構造のチタン酸化物の充電前構造をTiO₂(B)と表すことができる。チタン酸化物は、酸化チタンとも称する。

30

【0055】

リチウムチタン酸化物の例に、スピネル構造リチウムチタン酸化物(例えば一般式Li_{4+x}Ti₅O₁₂(xは-1 < x < 3))、ラムズライト構造のリチウムチタン酸化物(例えば、Li_{2+x}Ti₃O₇(-1 < x < 3))、Li_{1+x}Ti₂O₄(0 < x < 1)、Li_{1.1+x}Ti_{1.8}O₄(0 < x < 1)、Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O₄(0 < x < 1)、Li_xTiO₂(0 < x < 2)などが含まれる。

【0056】

ニオブチタン酸化物の例に、Li_aTi_mNb_{2±}O_{7±}(0 < a < 5、0 < b < 0.3、0 < c < 0.3、0 < d < 0.3、MはFe、V、Mo及びTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素)で表されるものが含まれる。ニオブチタン酸化物は、ニオブチタン複合酸化物とも称する。

40

【0057】

ナトリウムニオブチタン酸化物の例に、一般式Li_{2+v}Na_{2-w}M_{1x}Ti_{6-y-z}Nb_yM_{2z}O₁₄₊(0 < v < 4、0 < w < 2、0 < x < 2、0 < y < 6、0 < z < 3、y+z < 6、-0.5 < z < 0.5、M₁はCs、K、Sr、Ba、Caより選択される少なくとも1つを含み、M₂はZr、Sn、V、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn、Alより選択される少なくとも1つを含む)で表される斜方晶型Na含有ニオブチタン複合酸化物が含まれる。

50

【 0 0 5 8 】

負極活物質として好ましい化合物に、アナターゼ構造のチタン酸化物、単斜晶構造のチタン酸化物、スピネル構造のリチウムチタン酸化物が含まれる。各化合物は、 Li 吸蔵電位が $1.4 V (vs. Li / Li^+)$ 以上 $2 V (vs. Li / Li^+)$ 以下の範囲であるため、例えば正極活物質としてのリチウムマンガン酸化物と組み合わせることで、高い起電力を得ることができる。これらの中でも、スピネル構造のリチウムチタン酸化物は、充放電反応による体積変化が極めて少ないため、より好ましい。

【 0 0 5 9 】

負極活物質は、粒子の形態で負極合剤層に含有され得る。負極活物質粒子は、単独の一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、あるいは、単独の一次粒子と二次粒子の混合物であり得る。粒子の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、楕円形状、扁平形状、繊維状等にすることができる。

10

【 0 0 6 0 】

負極活物質の二次粒子の平均粒子径（直径）が、 $3 \mu m$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $5 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下である。この範囲であると、活物質の表面積が小さいため、水素発生を抑制する効果を高めることができる。

【 0 0 6 1 】

二次粒子の平均粒子径が $3 \mu m$ 以上の負極活物質は、例えば、次の方法で得られる。まず、活物質原料を反応合成して平均粒子径 $1 \mu m$ 以下の活物質前駆体を作製する。その後、活物質前駆体に対し焼成処理を行い、ボールミルやジェットミルなどの粉碎機を用いて粉碎処理を施す。次いで焼成処理において、活物質前駆体を凝集して粒子径の大きい二次粒子に成長させる。

20

【 0 0 6 2 】

負極活物質の一次粒子の平均粒子径は $1 \mu m$ 以下とすることが望ましい。これにより、活物質内部での Li イオンの拡散距離が短くなり、比表面積が大きくなる。そのため、優れた高入力性能（急速充電性能）が得られる。一方、平均粒子径が小さいと、粒子の凝集が起こりやすくなり、電解質の分布が負極に偏って正極での電解質の枯渇を招く恐れがあることから、下限値は $0.001 \mu m$ にすることが望ましい。さらに好ましい平均粒子径は、 $0.1 \mu m$ 以上 $0.8 \mu m$ 以下である。

【 0 0 6 3 】

負極活物質粒子は、 N_2 析出による BET 法での比表面積が $3 m^2 / g$ 以上 $200 m^2 / g$ 以下の範囲であることが望ましい。これにより、負極と電解質との親和性をさらに高くすることができる。

30

【 0 0 6 4 】

負極合剤層（集電体を除く）の比表面積は、 $3 m^2 / g$ 以上 $50 m^2 / g$ 以下の範囲であることが望ましい。比表面積のより好ましい範囲は、 $5 m^2 / g$ 以上 $50 m^2 / g$ 以下である。負極合剤層は、集電体上に担持された負極活物質、導電剤及び結着剤を含む多孔質の層であり得る。

【 0 0 6 5 】

負極の多孔度（集電体を除く）は、 $20 \sim 50 \%$ の範囲にすることが望ましい。これにより、負極と電解質との親和性に優れ、かつ高密度な負極を得ることができる。多孔度のさらに好ましい範囲は、 $25 \sim 40 \%$ である。

40

【 0 0 6 6 】

導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維、黒鉛などの炭素材料やニッケル、亜鉛などの金属粉末を挙げることができる。導電剤の種類は 1 種類または 2 種類以上にすることができる。炭素材料は、それ自身から水素が発生するため、導電剤には金属粉末を使用することが望ましい。

【 0 0 6 7 】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、エチレン - ブタジエンゴム、ポリプロピレン（PP）

50

、ポリエチレン（PE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリイミド（PI）、ポリアクリルイミド（PAI）などが挙げられる。結着剤の種類は1種類または2種類以上にすることができる。

【0068】

負極活物質、導電剤及び結着剤の負極合剤層における配合比については、負極活物質は70重量%以上95重量%以下、導電剤は3重量%以上20重量%以下、結着剤は2重量%以上10重量%以下の範囲にすることが好ましい。導電剤の配合比が3重量%以上であれば負極の導電性を良好にすることができ、20重量%以下であれば導電剤表面での電解質の分解を低減することができる。結着剤の配合比が2重量%以上であれば十分な電極強度が得られ、10重量%以下であれば電極の絶縁部を減少させることができる。

10

【0069】

負極は、例えば次のようにして作製することができる。まず、負極活物質、導電剤及び結着剤を適切な溶媒に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを集電体に塗布し、塗膜を乾燥させることで集電体上に負極合剤層を形成する。ここで、例えばスラリーを集電体上の1つの面に塗布してもよく、またはスラリーを集電体上の1つの面とその裏面とに塗布してもよい。次いで、集電体と負極合剤層とに対し、例えば加熱プレスなどのプレスを施すことにより負極を作製することができる。

【0070】

2) 正極

この正極は、正極集電体と、正極集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質、導電剤および結着剤を含む正極合剤層とを有することができる。

20

【0071】

正極集電体としてはステンレス、Al、Tiなどの金属からなる箔、多孔体、メッシュを用いることが好ましい。集電体と電解質との反応による集電体の腐食を防止するため、集電体表面を異種元素で被覆してもよい。

【0072】

正極活物質には、リチウムやナトリウムを吸蔵放出可能なものが使用され得る。正極は、1種類の正極活物質を含んでも良く、或いは2種類以上の正極活物質を含むことができる。正極活物質の例には、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムフッ素化硫酸鉄、オリビン結晶構造のリン酸化合物（例えば、 Li_xFePO_4 ($0 < x < 1$)、 Li_xMnPO_4 ($0 < x < 1$)）などが含まれる。オリビン結晶構造のリン酸化合物は、熱安定性に優れている。

30

【0073】

高い正極電位の得られる正極活物質の例を以下に記載する。例えばスピネル構造の $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x < 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x < 1$)などのリチウムマンガン複合酸化物、例えば $Li_xNi_{1-y}Al_yO_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)などのリチウムニッケルアルミニウム複合酸化物、例えば Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$)などのリチウムコバルト複合酸化物、例えば $Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$)などのリチウムニッケルコバルト複合酸化物、例えば $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)などの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_xFePO_4 ($0 < x < 1$)、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 Li_xCoPO_4 ($0 < x < 1$)などのオリビン構造を有するリチウムリン酸化合物、フッ素化硫酸鉄（例えば Li_xFeSO_4F ($0 < x < 1$)）が挙げられる。

40

【0074】

また、ナトリウムマンガン複合酸化物、ナトリウムニッケル複合酸化物、ナトリウムコバルト複合酸化物、ナトリウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、ナトリウム鉄複合酸化物

50

、ナトリウムリン酸化物（例えば、ナトリウムリン酸鉄、ナトリウムリン酸バナジウム）、ナトリウム鉄マンガン複合酸化物、ナトリウムニッケルチタン複合酸化物、ナトリウムニッケル鉄複合酸化物、ナトリウムニッケルマンガン複合酸化物などが含まれる。

【0075】

好ましい正極活物質の例に、鉄複合酸化物（例えば Na_yFeO_2 、 $0 < y < 1$ ）、鉄マンガン複合酸化物（例えば $\text{Na}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）、ニッケルチタン複合酸化物（例えば $\text{Na}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）、ニッケル鉄複合酸化物（例えば $\text{Na}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）、ニッケルマンガン複合酸化物（例えば $\text{Na}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）、ニッケルマンガン鉄複合酸化物（例えば $\text{Na}_y\text{Ni}_{1-x-z}\text{Mn}_x\text{Fe}_z\text{O}_2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < 1-x-z < 1$ ）、リン酸鉄（例えば Na_yFePO_4 、 $0 < y < 1$ ）が含まれる。

10

【0076】

正極活物質の粒子は、単独の一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、または単独の一次粒子と二次粒子の双方を含むものであり得る。正極活物質の一次粒子の平均粒子径（直径）は $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ である。正極活物質の二次粒子の平均粒子径（直径）は $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0077】

正極活物質の粒子表面の少なくとも一部が炭素材料で被覆されていることが好ましい。炭素材料は、層構造、粒子構造、あるいは粒子の集合体の形態をとり得る。

20

【0078】

正極合剤層の電子伝導性を高め、集電体との接触抵抗を抑えるための導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、平均繊維径 $1 \mu\text{m}$ 以下の炭素繊維等を挙げることができる。導電剤の種類は1種類又は2種類以上にすることができる。

【0079】

活物質と導電剤とを結着させるための結着剤は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、エチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリイミド（PI）、ポリアクリルイミド（PAI）を含む。結着剤の種類は1種類又は2種類以上にすることができる。

30

【0080】

正極活物質、導電剤及び結着剤の正極合剤層における配合比については、正極活物質は70重量%以上95重量%以下、導電剤は3重量%以上20重量%以下、結着剤は2重量%以上10重量%以下の範囲にすることが好ましい。導電剤の配合比が3重量%以上であれば正極の導電性を良好にすることができ、20重量%以下であれば導電剤表面での電解質の分解を低減することができる。結着剤の配合比が2重量%以上であれば十分な電極強度が得られ、10重量%以下であれば電極の絶縁部を減少させることができる。

【0081】

正極は、例えば次のようにして作製することができる。まず、正極活物質、導電剤及び結着剤を適切な溶媒に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを集電体に塗布し、塗膜を乾燥させることで集電体上に正極合剤層を形成する。ここで、例えばスラリーを集電体上の1つの面に塗布してもよく、またはスラリーを集電体上の1つの面とその裏面とに塗布してもよい。次いで、集電体と正極合剤層とに対し、例えば加熱プレスなどのプレスを施すことにより正極を作製することができる。

40

3) 電解質

電解質には、水系溶媒と第1の電解質とを含む電解液と、この電解液に高分子材料を複合化したゲル状電解質が挙げられる。この電解質を水系電解質ともいう。前述の高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。ここでは、電解液につ

50

いて説明する。電解質は、 NO_3^- 、 Cl^- 、 LiSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、および OH^- からなる群より選択される少なくとも1種のアニオンを含む。電解質中に含まれるこれらのアニオンは、1種でもよく、或いは、2種以上のアニオンが含まれていてもよい。なお、電解液とゲル状電解質を総称するために用いた電解質と、溶質としての電解質を区別するために便宜上溶質としての電解質を第1の電解質と称している。

【0082】

水系溶媒としては、水を含む溶液を用いることができる。ここで、水を含む溶液とは、純水であってもよく、或いは水と水以外の物質との混合溶液や混合溶媒であってもよい。

【0083】

上記電解質は、溶質となる塩1molに対し、水溶媒量（例えば水系溶媒中の水量）が1mol以上であることが好ましい。さらに好ましい形態は、溶質となる塩1molに対する水溶媒量が3.5mol以上である。

10

【0084】

第1の電解質としては、水系溶媒に溶解したときに解離して上記アニオンを生じさせるものを用いることができる。特に、 Li イオンと上記アニオンとに解離するリチウム塩が好ましい。このようなリチウム塩としては、例えば LiNO_3 、 LiCl 、 Li_2SO_4 、 LiOH などを挙げるができる。

【0085】

また、 Li イオンと上記アニオンへと解離するリチウム塩は、水系溶媒における溶解度が比較的高い。そのため、アニオンの濃度が1-10Mと高く、 Li イオン拡散性が良好である電解質を得ることができる。

20

【0086】

NO_3^- 及び/又は Cl^- を含む電解質は、0.1-10M程度の幅広いアニオン濃度の範囲で用いることができる。イオン伝導度と、リチウム平衡電位の両立の観点から、これらのアニオンの濃度が3-12Mと高いことが好ましい。 NO_3^- または Cl^- を含む電解質のアニオン濃度が8-12Mであることがより好ましい。

【0087】

LiSO_4^- 及び/又は SO_4^{2-} を含む電解質は、0.05-2.5M程度のアニオン濃度の範囲で用いることができる。イオン伝導度の観点から、これらのアニオンの濃度が1.5-2.5Mと高いことが好ましい。

30

【0088】

電解質中の OH^- 濃度は、 10^{-10} -0.1Mであることが望ましい。

【0089】

また、電解質はリチウムイオンとナトリウムイオンとの両方を含むことができる。

【0090】

電解質中の溶質、即ち第1の電解質は、例えばイオンクロマトグラフ法により定性および定量することができる。イオンクロマトグラフ法は、感度が高いため、分析手法として特に好ましい。

【0091】

イオンクロマトグラフ法による電解質に含まれる溶質の定性定量分析の具体的な測定条件の例を以下に示す：

40

システム： Prominence HIC-SP

分析カラム： Shim-pack IC-SA3

ガードカラム： Shim-pack IC-SA3(G)

溶離液： 3.6 mmol/L 炭酸ナトリウム水溶液

流量： 0.8 mL/min

カラム温度： 45

注入量： 50 μL

検出： 電気伝導度

電解質中に水が含まれているかは、ガスクロマトグラフィ質量分析 (Gas Chromatogr

50

aphy - Mass Spectrometry ; G C - M S) 測定により確認できる。また、電解質中の水含有量の算出は、例えば I C P の発光分析などで測定することができる。また電解質の比重を測定することで、溶媒のモル数を算出できる。電解質は正極側と負極側で同じものを用いてもよいし、異なるものを用いてもよい。この場合、正極の電解質の pH は 1 以上 7 以下であることが好ましい。正極の電解質の pH が 8 以上となると水の電気分解に起因する酸素発生反応が有利に進み、p H 1 未満だと活物質の分解が進行するため、好ましくない。負極の電解質は p H 7 以上であることが好ましく 7 未満では水の電気分解に起因する水素発生反応が有利に進むため、好ましくない。

【 0 0 9 2 】

また、電解質には第 1 の実施形態で説明した有機分子を含んでいてもよい。

10

【 0 0 9 3 】

4) セパレータ

正極と負極との間にはセパレータを配置することができる。セパレータを絶縁材料で構成することで、正極と負極とが電氣的に接触することを防止することができる。また、正極と負極との間を電解質が移動可能な形状のものを使用することが望ましい。セパレータの例に、不織布、フィルム、紙などが含まれる。セパレータの構成材料の例に、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、セルロースが含まれる。好ましいセパレータの例に、セルロース繊維を含む不織布、ポリオレフィン繊維を含む多孔質フィルムを挙げることができる。セパレータの気孔率は 6 0 % 以上にすることが好ましい。また、繊維径は 1 0 μ m 以下が好ましい。繊維径を 1 0 μ m 以下にすることで、電解質に対するセパレータの親和性が向上するので電池抵抗を小さくすることができる。繊維径のより好ましい範囲は 3 μ m 以下である。気孔率が 6 0 % 以上のセルロース繊維含有不織布は、電解質の含浸性が良く、低温から高温まで高い出力性能を出すことができる。また、長期充電保存、フロート充電、過充電においても負極と反応せず、リチウム金属のデンドライト析出による負極と正極の短絡が発生しない。より好ましい範囲は 6 2 % ~ 8 0 % である。

20

【 0 0 9 4 】

また、セパレータとして、固体電解質を使用することもできる。固体電解質としては N A S I C O N 型骨格を有する L A T P (L i _{1+x} A l _x T i _{2-x} (P O ₄) ₃ ; 0 . 1 x 0 . 4)、アモルファス状の L I P O N (L i _{2.9} P O _{3.3} N O _{.46})、ガーネット型の L L Z (L i ₇ L a ₃ Z r ₂ O ₁₂) などの酸化物が好ましい。

30

【 0 0 9 5 】

また、アルミナ、N a _{1+x} Z r ₂ S i _x P _{3-x} O ₁₂ (0 < x < 3)、N a A l S i ₃ O ₈ などあげることができる。

【 0 0 9 6 】

セパレータは、厚さが 2 0 μ m 以上 1 0 0 μ m 以下、密度が 0 . 2 g / c m ³ 以上 0 . 9 g / c m ³ 以下であることが好ましい。この範囲であると、機械的強度と電池抵抗の軽減のバランスを取ることができ、高出力で内部短絡が抑制された二次電池を提供することができる。また、高温環境下でのセパレータの熱収縮が少なく、良好な高温貯蔵性能を出すことができる。

【 0 0 9 7 】

40

5) 容器

正極、負極及び電解質が収容される容器には、金属製容器や、ラミネートフィルム製容器、ポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂容器を使用することができる。

【 0 0 9 8 】

金属製容器としては、ニッケル、鉄、ステンレス、亜鉛などからなる金属缶で角形、円筒形の形状のものが使用できる。

【 0 0 9 9 】

樹脂製容器、金属製容器それぞれの板厚は、1 m m 以下にすることが望ましく、さらに好ましい範囲は 0 . 5 m m 以下である。さらに好ましい範囲は 0 . 3 m m 以下である。また、板厚の下限値は、0 . 0 5 m m にすることが望ましい。

50

【 0 1 0 0 】

ラミネートフィルムとしては、例えば、金属層を樹脂層で被覆した多層フィルムなどを挙げることができる。金属層の例に、ステンレス箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔が含まれる。樹脂層には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの高分子を用いることができる。ラミネートフィルムの厚さの好ましい範囲は、0.5 mm以下である。より好ましい範囲は0.2 mm以下である。また、ラミネートフィルムの厚さの下限値は、0.01 mmにすることが望ましい。

【 0 1 0 1 】

実施形態に係る二次電池は、角形、円筒形、扁平型、薄型、コイン型等の様々な形態の二次電池に適用することが可能である。さらにバイポーラ構造を有する二次電池であることが好ましい。これにより複数直列のセルを1個のセルで作製できる利点がある。

【 0 1 0 2 】

実施形態に係る二次電池の一例を図2～図5を参照して説明する。

【 0 1 0 3 】

図2及び図3に、金属製容器を用いた二次電池の一例を示す。

【 0 1 0 4 】

電極群1は、矩形筒状の金属製容器2内に収納されている。電極群1は、正極3及び負極4をその間にセパレータ5を介在させて扁平形状となるように渦巻き状に1回した構造を有する。電解質（図示しない）は、電極群1に保持されている。図3に示すように、電極群1の端面に位置する正極3の端部の複数個所それぞれに帯状の正極リード6が電氣的に接続されている。また、この端面に位置する負極4の端部の複数個所それぞれに帯状の負極リード7が電氣的に接続されている。この複数ある正極リード6は、一つに束ねられた状態で正極導電タブ8と電氣的に接続されている。正極リード6と正極導電タブ8から正極端子が構成されている。また、負極リード7は、一つに束ねられた状態で負極導電タブ9と接続されている。負極リード7と負極導電タブ9から負極端子が構成されている。金属製の封口板10は、金属製容器2の開口部に溶接等により固定されている。正極導電タブ8及び負極導電タブ9は、それぞれ、封口板10に設けられた取出穴から外部に引き出されている。封口板10の各取出穴の内周面は、正極導電タブ8及び負極導電タブ9との接触による短絡を回避するために、絶縁部材で被覆されている。

【 0 1 0 5 】

封口板10の各取出穴の内周面には、正極タブ8及び負極タブ9との接触による短絡を回避するために、それぞれ正極ガスケット18及び負極ガスケット19が配置されている。正極ガスケット18及び負極ガスケット19を配置することで、角型二次電池の気密性を維持できる。

【 0 1 0 6 】

封口板10には制御弁22（安全弁）が配置されている。水系溶媒の電気分解により発生したガスに起因して電池セルにおける内圧が高まった場合には、制御弁22から発生ガスを外部へと放散できる。制御弁22としては、例えば内圧が設定値よりも高くなった場合に作動し、内圧が低下すると封止栓として機能する復帰式のものを使用することができる。或いは、一度作動すると封止栓としての機能が回復しない非復帰式の制御弁を使用してもよい。図2では、制御弁22が封口板10の中央に配置されているが、制御弁22の位置は封口板10の端部であってもよい。制御弁22は省略してもよい。

【 0 1 0 7 】

また、封口板10には注液口23が設けられている。電解質は、この注液口23を介して注液され得る。注液口23は、電解質が注液された後、封止栓24により塞がれている。注液口23及び封止栓24は省略してもよい。

【 0 1 0 8 】

図4及び図5に、ラミネートフィルム製外装部材を用いた二次電池の一例を示す。

【 0 1 0 9 】

積層型電極群 1 は、2 枚の樹脂フィルムの中に金属層を介在したラミネートフィルムからなる袋状容器 2 内に収納されている。積層型電極群 1 は、図 5 に示すように正極 3 と負極 4 とをその間にセパレータ 5 を介在させながら交互に積層した構造を有する。正極 3 は複数枚存在し、それぞれが集電体 3 a と、集電体 3 a の両面に形成された正極合剤層 3 b とを備える。負極 4 は複数枚存在し、それぞれが集電体 4 a と、集電体 4 a の両面に形成された負極合剤層 4 b とを備える。各負極 4 の集電体 4 a は、一辺が正極 3 から突出している。突出した集電体 4 a は、帯状の負極端子 1 2 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 1 2 の先端は、容器 2 から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極 3 の集電体 3 a は、集電体 4 a の突出辺と反対側に位置する辺が負極 4 から突出している。負極 4 から突出した集電体 3 a は、帯状の正極端子 1 3 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 1 3 の先端は、負極端子 1 2 とは反対側に位置し、容器 2 の辺から外部に引き出されている。

10

【 0 1 1 0 】

図 2 ~ 図 5 に示す二次電池には、容器内に発生した水素ガスを外部に放出させるための安全弁を設けることができる。安全弁は、内圧が設定値よりも高くなった場合に作動し、内圧が低下すると封止栓として機能する復帰式、一度作動すると封止栓としての機能が回復しない非復帰式のいずれでも使用可能である。また、図 2 ~ 図 5 に示す二次電池は、密閉式であるが、水素ガスを水に戻す循環システムを備える場合には開放系とすることが可能である。

【 0 1 1 1 】

以上説明した実施形態によれば、第 1 の実施形態に係る電極を備えることができる二次電池であることにより、電解質の水電気分解や電極の腐食といった副反応抑制をすることができ、電池特性である自己放電の抑制や、充放電効率の向上、寿命を向上させることができる。

20

【 0 1 1 2 】

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態によれば、二次電池を単位セルとする組電池を提供することができる。二次電池には、第 2 の実施形態の二次電池を用いることができる。

【 0 1 1 3 】

組電池の例には、電氣的に直列又は並列に接続された複数の単位セルを構成単位として含むもの、電氣的に直列接続された複数の単位セルからなるユニットまたは電氣的に並列接続された複数の単位セルからなるユニットを含むもの等を挙げることができる。

30

【 0 1 1 4 】

組電池は、筐体に収容されていても良い。筐体は、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなる金属缶、プラスチック容器等が使用できる。また、容器の板厚は、0.5 mm 以上にすることが望ましい。

【 0 1 1 5 】

二次電池の複数個を電氣的に直列又は並列接続する形態の例には、それぞれが容器を備えた複数の二次電池を電氣的に直列又は並列接続するもの、共通の筐体内に収容された複数の電極群を電氣的に直列又は並列接続するものが含まれる。前者の具体例は、複数個の二次電池の正極端子と負極端子を金属製のバスバー（例えば、アルミニウム、ニッケル、銅）で接続するものである。後者の具体例は、1 個の筐体内に複数個の電極群を隔壁により電気化学的に絶縁した状態で収容し、これら電極群を電氣的に直列接続するものである。電氣的に直列接続する電池個数を 5 ~ 7 の範囲にすることにより、鉛蓄電池との電圧互換性が良好になる。鉛蓄電池との電圧互換性をより高くするには、単位セルを 5 個または 6 個直列接続した構成が好ましい。

40

【 0 1 1 6 】

組電池の一例を図 6 を参照して説明する。図 6 に示す組電池 3 1 は、第 2 の実施形態に係る角型の二次電池（例えば図 2、図 3）3 2 1 ~ 3 2 5 を単位セルとして複数備える。電池 3 2 1 の正極導電タブ 8 と、その隣に位置する電池 3 2 2 の負極導電タブ 9 とが、リー

50

ド 3 3 によって電氣的に接続されている。さらに、この電池 3 2 2 の正極導電タブ 8 とその隣に位置する電池 3 2 3 の負極導電タブ 9 とが、リード 3 3 によって電氣的に接続されている。このように電池 3 2 1 ~ 3 2 5 間が直列に接続されている。

【 0 1 1 7 】

第 3 の実施形態の組電池によれば、第 2 の実施形態に係る二次電池含んでいるため、自己放電の抑制や、充放電効率の向上、寿命を向上させることができる組電池を提供することができる。

【 0 1 1 8 】

(第 4 の実施形態)

第 4 の実施形態によれば、電池パックが提供される。この電池パックは、第 2 の実施形態に係る二次電池を具備している。

10

【 0 1 1 9 】

第 4 の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第 2 の実施形態に係る二次電池 (単位セル) を 1 個または複数個具備することができる。第 4 の実施形態に係る電池パックに含まれる複数の二次電池は、電氣的に直列、並列、又は直列および並列を組み合わせて接続されることができる。また、複数の二次電池は、電氣的に接続された組電池を構成することもできる。複数の二次電池から組電池を構成する場合、第 3 の実施形態の組電池を使用することができる。

【 0 1 2 0 】

第 4 の実施形態に係る電池パックは、保護回路をさらに具備することができる。保護回路は、二次電池の充放電を制御するものである。或いは、電池パックを電源として使用する装置 (例えば、電子機器、自動車等) に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することができる。

20

【 0 1 2 1 】

また、第 4 の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子をさらに具備することもできる。通電用の外部端子は、二次電池からの電流を外部に出力するため、及び / 又は単位セル 5 1 に電流を入力するためのものである。言い換えれば、電池パックを電源として使用する際、電流が通電用の外部端子を通して外部に供給される。また、電池パックを充電する際、充電電流 (自動車などの動力の回生エネルギーを含む) は通電用の外部端子 5 9 を通して電池パックに供給される。

30

【 0 1 2 2 】

第 4 の実施形態に係る電池パックの例を、図 7 を参照して説明する。図 7 は、電池パックの一例を示す模式的な斜視図である。

【 0 1 2 3 】

電池パック 4 0 は、図 4、7 に示す二次電池からなる組電池を備える。電池パック 4 0 は、筐体 4 1 と、筐体 4 1 内に收容された組電池 4 2 とを含む。組電池 4 2 は、複数 (例えば 5 個) の二次電池 4 3 1 ~ 4 3 5 が電氣的に直列に接続されたものである。二次電池 4 3 1 ~ 4 3 5 は、厚さ方向に積層されている。筐体 4 1 は、上部及び 4 つの側面それぞれに開口部 4 4 を有している。二次電池 4 3 1 ~ 4 3 5 の正負極端子 1 2、1 3 が突出している側面が、筐体 4 1 の開口部 4 4 に露出している。組電池 4 2 の出力用正極端子 4 5 は、帯状をなし、一端が二次電池 4 3 1 ~ 4 3 5 のいずれかの正極端子 1 3 と電氣的に接続され、かつ他端が筐体 4 1 の開口部 4 4 から突出して筐体 4 1 の上部から突き出ている。一方、組電池 4 2 の出力用負極端子 4 6 は、帯状をなし、一端が二次電池 4 3 1 ~ 4 3 5 のいずれかの負極端子 1 2 と電氣的に接続され、かつ他端が筐体 4 1 の開口部 4 4 から突出して筐体 4 1 の上部から突き出ている。

40

【 0 1 2 4 】

第 4 の実施形態に係る電池パックの別の例を図 8 および図 9 を参照して詳細に説明する。図 8 は、第 4 の実施形態に係る他の例の電池パックの分解斜視図である。図 9 は、図 8 の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

【 0 1 2 5 】

50

扁平型の二次電池から構成される複数の単位セル 5 1 は、外部に延出した負極端子 5 2 および正極端子 5 3 が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ 5 4 で締結することにより組電池 5 5 を構成している。これらの単位セル 5 1 は、図 9 に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

【 0 1 2 6 】

プリント配線基板 5 6 は、負極端子 5 2 および正極端子 5 3 が延出する単位セル 5 1 側面と対向して配置されている。プリント配線基板 5 6 には、図 9 に示すようにサーミスタ 5 7、保護回路 5 8 及び通電用の外部端子 5 9 が搭載されている。なお、組電池 5 5 と対向するプリント配線基板 5 6 の面には組電池 5 5 の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

10

【 0 1 2 7 】

正極リード 6 0 は、組電池 5 5 の最下層に位置する正極端子 5 3 に接続され、その先端はプリント配線基板 5 6 の正極コネクタ 6 1 に挿入されて電氣的に接続されている。負極リード 6 2 は、組電池 5 5 の最上層に位置する負極端子 5 2 に接続され、その先端はプリント配線基板 5 6 の負極側コネクタ 6 3 に挿入されて電氣的に接続されている。これらのコネクタ 6 1、6 3 は、プリント配線基板 5 6 に形成された配線 6 4、6 5 を通して保護回路 5 8 に接続されている。

【 0 1 2 8 】

サーミスタ 5 7 は、単位セル 5 1 の温度を検出し、その検出信号は保護回路 5 8 に送信される。保護回路 5 8 は、所定の条件で保護回路 5 8 と通電用の外部端子 5 9 との間のプラス配線 6 6 a およびマイナス配線 6 6 b を遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ 5 7 の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは単位セル 5 1 の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。この過充電等の検出は、個々の単位セル 5 1 もしくは組電池 5 5 について行われる。個々の単位セル 5 1 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単位セル 5 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 8 および図 9 の場合、単位セル 5 1 それぞれに電圧検出のための配線 6 7 を接続し、これら配線 6 7 を通して検出信号が保護回路 5 8 に送信される。

20

【 0 1 2 9 】

正極端子 5 3 および負極端子 5 2 が突出する側面を除く組電池 5 5 の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート 6 8 がそれぞれ配置されている。

30

【 0 1 3 0 】

組電池 5 5 は、各保護シート 6 8 およびプリント配線基板 5 6 と共に収納容器 6 9 内に収納される。すなわち、収納容器 6 9 の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面それぞれに保護シート 6 8 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 5 6 が配置される。組電池 5 5 は、保護シート 6 8 およびプリント配線基板 5 6 で囲まれた空間内に位置する。蓋 7 0 は、収納容器 6 9 の上面に取り付けられている。

【 0 1 3 1 】

なお、組電池 5 5 の固定には粘着テープ 5 4 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

40

【 0 1 3 2 】

図 8、図 9 では単位セル 5 1 を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには並列に接続してもよい。或いは、直列接続と並列接続とを組み合わせてもよい。さらに、組み上がった電池パックを直列および/または並列に接続することもできる。

【 0 1 3 3 】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。電池パックの用途としては、大電流での充放電が望まれるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、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、アシスト自転車、鉄道用車両等の車両の車載用、並びに定置用電池としての用途が挙げられる。特に、車載用が

50

好適である。

【 0 1 3 4 】

第 4 の実施形態に係る電池パックを搭載した自動車等の車両において、電池パックは、例えば車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。

【 0 1 3 5 】

以上説明した第 4 の実施形態の電池パックによれば、第 2 の実施形態の二次電池を含むため、自己放電の抑制や、充放電効率の向上、寿命を向上させることができる電池パックを提供することができる。

【 0 1 3 6 】

(第 5 の実施形態)

第 5 の実施形態によると、車両が提供される。この車両は、第 4 の実施形態に係る電池パックを搭載している。

【 0 1 3 7 】

第 5 の実施形態に係る車両において、電池パックは、例えば、車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。

【 0 1 3 8 】

第 5 の実施形態に係る車両の例としては、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車、及び鉄道用車両が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

第 5 の実施形態に係る車両における電池パックの搭載位置は、特に限定されない。例えば、電池パックを自動車に搭載する場合、電池パックは、車両のエンジンルーム、車体後方又は座席の下に搭載することができる。

【 0 1 4 0 】

次に、第 5 の実施形態に係る車両の一例について、図面を参照しながら説明する。

【 0 1 4 1 】

図 1 0 は、第 5 の実施形態に係る車両の一例を概略的に示す断面図である。

【 0 1 4 2 】

図 1 0 に示す車両 7 1 は、車両本体と、電池パック 7 2 とを含んでいる。電池パック 7 2 は、第 4 の実施形態に係る電池パックであり得る。

【 0 1 4 3 】

図 1 0 に示す車両 7 1 は、四輪の自動車である。車両 7 1 としては、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車、及び鉄道用車両を用いることができる。

【 0 1 4 4 】

この車両 7 1 は、複数の電池パック 7 2 を搭載してもよい。この場合、電池パック 7 2 は、直列に接続されてもよく、並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせて接続されてもよい。

【 0 1 4 5 】

電池パック 7 2 は、車両本体の前方に位置するエンジンルーム内に搭載されている。電池パック 7 2 の搭載位置は、特に限定されない。電池パック 7 2 は、車両本体の後方又は座席の下に搭載してもよい。この電池パック 7 2 は、車両 7 1 の電源として用いることができる。また、この電池パック 7 2 は、車両 7 1 の動力の回生エネルギーを回収することができる。

【 0 1 4 6 】

次に、図 1 1 を参照しながら、第 5 の実施形態に係る車両の実施態様について説明する。

【 0 1 4 7 】

図 1 1 は、第 5 の実施形態に係る車両の他の例を概略的に示した図である。図 1 1 に示す車両 3 0 0 は、電気自動車である。

【 0 1 4 8 】

図 1 1 に示す車両 3 0 0 は、車両本体 3 0 1 と、車両用電源 3 0 2 と、車両用電源 3 0 2

10

20

30

40

50

の上位制御手段である車両 ECU (ECU : Electric Control Unit ; 電気制御装置) 380 と、外部端子 (外部電源に接続するための端子) 370 と、インバータ 340 と、駆動モータ 345 とを備えている。

【 0149 】

車両 300 は、車両用電源 302 を、例えばエンジンルーム、自動車の車体後方又は座席の下に搭載している。なお、図 11 に示す、車両 300 では、車両用電源 302 の搭載箇所については概略的に示している。

【 0150 】

車両用電源 302 は、複数 (例えば 3 つ) の電池パック 312 a、312 b 及び 312 c と、電池管理装置 (BMU : Battery Management Unit) 311 と、通信バス 310 とを備えている。

10

【 0151 】

3 つの電池パック 312 a、312 b 及び 312 c は、電氣的に直列に接続されている。電池パック 312 a は、組電池 314 a と組電池監視装置 (VTM : Voltage Temperature Monitoring) 313 a と、を備えている。電池パック 312 b は、組電池 314 b と組電池監視装置 313 b と、を備えている。電池パック 312 c は、組電池 314 c と組電池監視装置 313 c と、を備えている。電池パック 312 a、312 b、及び 312 c は、それぞれ独立して取り外すことが可能であり、別の電池パック 312 と交換することができる。

【 0152 】

組電池 314 a ~ 314 c のそれぞれは、直列に接続された複数の単電池を備えている。複数の単電池の少なくとも 1 つは、第 2 の実施形態に係る二次電池である。組電池 314 a ~ 314 c は、それぞれ、正極端子 316 及び負極端子 317 を通じて充放電を行う。

20

【 0153 】

電池管理装置 311 は、車両用電源 302 の保全に関する情報を集めるために、組電池監視装置 313 a ~ 313 c との間で通信を行い、車両用電源 302 に含まれる組電池 314 a ~ 314 c に含まれる単電池の電圧、及び温度などに関する情報を収集する。

【 0154 】

電池管理装置 311 と組電池監視装置 313 a ~ 313 c との間には、通信バス 310 が接続されている。通信バス 310 は、1 組の通信線を複数のノード (電池管理装置と 1 つ以上の組電池監視装置と) で共有するように構成されている。通信バス 310 は、例えば CAN (Control Area Network) 規格に基づいて構成された通信バスである。

30

【 0155 】

組電池監視装置 313 a ~ 313 c は、電池管理装置 311 からの通信による指令に基づいて、組電池 314 a ~ 314 c を構成する個々の単電池の電圧及び温度を計測する。ただし、温度は 1 つの組電池につき数箇所だけで測定することができ、全ての単電池の温度を測定しなくてもよい。

【 0156 】

車両用電源 302 は、正極端子 316 と負極端子 317 との接続を入り切りするための電磁接触器 (例えば図 11 に示すスイッチ装置 333) を有することもできる。スイッチ装置 333 は、組電池 314 a ~ 314 c への充電が行われるときにオンするプリチャージスイッチ (図示せず)、及び電池出力が負荷へ供給されるときにオンするメインスイッチ (図示せず) を含んでいる。プリチャージスイッチおよびメインスイッチは、スイッチ素子の近傍に配置されたコイルに供給される信号によりオン又はオフされるリレー回路 (図示せず) を備えている。

40

【 0157 】

インバータ 340 は、入力された直流電圧を、モータ駆動用の 3 相の交流 (AC) の高電圧に変換する。インバータ 340 の 3 相の出力端子は、駆動モータ 345 の各 3 相の入力端子に接続されている。インバータ 340 は、電池管理装置 311 あるいは車両全体動作を制御するための車両 ECU 380 からの制御信号に基づいて、出力電圧を制御する。

50

【 0 1 5 8 】

駆動モータ 3 4 5 は、インバータ 3 4 0 から供給される電力により回転する。この回転は、例えば差動ギアユニットを介して車軸および駆動輪 W に伝達される。

【 0 1 5 9 】

また、図示はしていないが、車両 3 0 0 は、回生ブレーキ機構 (regenerator) を備えている。回生ブレーキ機構は、車両 3 0 0 を制動した際に駆動モータ 3 4 5 を回転させ、運動エネルギーを電気エネルギーとしての回生エネルギーに変換する。回生ブレーキ機構で回収した回生エネルギーは、インバータ 3 4 0 に入力され、直流電流に変換される。直流電流は、車両用電源 3 0 2 に入力される。

【 0 1 6 0 】

車両用電源 3 0 2 の負極端子 3 1 7 には、接続ライン L 1 の一方の端子が、電池管理装置 3 1 1 内の電流検出部 (図示せず) を介して接続されている。接続ライン L 1 の他方の端子は、インバータ 3 4 0 の負極入力端子に接続されている。

【 0 1 6 1 】

車両用電源 3 0 2 の正極端子 3 1 6 には、接続ライン L 2 の一方の端子が、スイッチ装置 3 3 3 を介して接続されている。接続ライン L 2 の他方の端子は、インバータ 3 4 0 の正極入力端子に接続されている。

【 0 1 6 2 】

外部端子 3 7 0 は、電池管理装置 3 1 1 に接続されている。外部端子 3 7 0 は、例えば、外部電源に接続することができる。

【 0 1 6 3 】

車両 ECU 3 8 0 は、運転者などの操作入力に応答して他の装置とともに電池管理装置 3 1 1 を協調制御して、車両全体の管理を行なう。電池管理装置 3 1 1 と車両 ECU 3 8 0 との間では、通信線により、車両用電源 3 0 2 の残容量など、車両用電源 3 0 2 の保全に関するデータ転送が行われる。

【 0 1 6 4 】

第 5 の実施形態に係る車両は、第 4 の実施形態に係る電池パックを具備している。即ち、充放電効率と寿命性能の高い電池パックを備えているため、第 5 の実施形態に係る車両は充放電効率と寿命性能に優れており、且つ電池パックが自己放電特性に優れているため、信頼性が高い車両を提供することができる。

【 0 1 6 5 】

(第 6 の実施形態)

第 6 の実施形態によると、定置用電源が提供される。この定置用電源は、第 4 の実施形態に係る電池パックを搭載している。なお、この定置用電源は、第 4 の実施形態に係る電池パックの代わりに、第 3 の実施形態に係る組電池又は第 2 の実施形態に係る二次電池を搭載していてもよい。

【 0 1 6 6 】

第 6 の実施形態に係る定置用電源は、第 4 の実施形態に係る電池パックを搭載している。したがって、第 6 の実施形態に係る定置用電源は、長寿命を実現することができる。

【 0 1 6 7 】

図 1 2 は、第 6 実施形態に係る定置用電源を含むシステムの一例を示すブロック図である。図 1 2 は、第 4 の実施形態に係る電池パック 4 0 A、4 0 B の使用例として、定置用電源 1 1 2、1 2 3 への適用例を示す図である。図 1 2 に示す一例では、定置用電源 1 1 2、1 2 3 が用いられるシステム 1 1 0 が示される。システム 1 1 0 は、発電所 1 1 1、定置用電源 1 1 2、需要家側電力系統 1 1 3 及びエネルギー管理システム (EMS) 1 1 5 を備える。また、システム 1 1 0 には、電力網 1 1 6 及び通信網 1 1 7 が形成され、発電所 1 1 1、定置用電源 1 1 2、需要家側電力系統 1 1 3 及び EMS 1 1 5 は、電力網 1 1 6 及び通信網 1 1 7 を介して、接続される。EMS 1 1 5 は、電力網 1 1 6 及び通信網 1 1 7 を活用して、システム 1 1 0 全体を安定化させる制御を行う。

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

50

発電所 1 1 1 は、火力及び原子力等の燃料源によって、大容量の電力を生成する。発電所 1 1 1 からは、電力網 1 1 6 等を通して電力が供給される。また、定置用電源 1 1 2 には、電池パック 4 0 A が搭載される。電池パック 4 0 A は、発電所 1 1 1 から供給される電力等を蓄電できる。また、定置用電源 1 1 2 は、電池パック 4 0 A に蓄電された電力を、電力網 1 1 6 等を通して供給できる。システム 1 1 0 には、電力変換装置 1 1 8 が設けられる。電力変換装置 1 1 8 は、コンバータ、インバータ及び変圧器等を含む。したがって、電力変換装置 1 1 8 は、直流と交流との間の変換、互いに対して周波数が異なる交流の間の変換、及び、変圧（昇圧及び降圧）等を行うことができる。このため、電力変換装置 1 1 8 は、発電所 1 1 1 からの電力を、電池パック 4 0 A へ蓄電可能な電力に変換できる。

【 0 1 6 9 】

需要家側電力系統 1 1 3 には、工場用の電力系統、ビル用の電力系統、及び、家庭用の電力系統等が、含まれる。需要家側電力系統 1 1 3 は、需要家側 E M S 1 2 1、電力変換装置 1 2 2 及び定置用電源 1 2 3 を備える。定置用電源 1 2 3 には、電池パック 4 0 B が搭載される。需要家側 E M S 1 2 1 は、需要家側電力系統 1 1 3 を安定化させる制御を行う。

【 0 1 7 0 】

需要家側電力系統 1 1 3 には、発電所 1 1 1 からの電力、及び、電池パック 4 0 A からの電力が、電力網 1 1 6 を通して供給される。電池パック 4 0 B は、需要家側電力系統 1 1 3 に供給された電力を蓄電できる。また、電力変換装置 1 2 1 は、電力変換装置 1 1 8 と同様に、コンバータ、インバータ及び変圧器等を含む。したがって、電力変換装置 1 2 1 は、直流と交流との間の変換、互いに対して周波数が異なる交流の間の変換、及び、変圧（昇圧及び降圧）等を行うことができる。このため、電力変換装置 1 2 1 は、需要家側電力系統 1 1 3 に供給された電力を、電池パック 4 0 B へ蓄電可能な電力に変換できる。

【 0 1 7 1 】

なお、電池パック 4 0 B に蓄電された電力は、例えば、電気自動車等の車両の充電等に用いることができる。また、システム 1 1 0 には、自然エネルギー源が設けられてもよい。この場合、自然エネルギー源は、風力及び太陽光等の自然エネルギーによって、電力を生成する。そして、発電所 1 1 1 に加えて自然エネルギー源からも、電力網 1 1 6 を通して、電力が供給される。

【 0 1 7 2 】

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

[実施例]

（正極の作製）

正極活物質として、1 0 0 重量部の LiMn_2O_4 の粉末を用い、導電剤として、1 0 重量部のアセチレンブラックを用いた。また、結着剤として、1 0 重量部のポリフッ化ビニリデン（P V d F）を用いた。そして、正極活物質、導電剤及び結着剤を、N - メチルピロリドン（N-methyl pyrrolidone ; N M P）に加えて混合し、スラリーを調製した。また、調製したスラリーを、正極集電体の両面に塗布した。正極集電体は、厚さ 1 5 μm のチタン箔を用いた。そして、スラリーの塗膜を乾燥させた後、正極集電体と塗膜とに電極密度を 2 . 5 g / cm^3 となるようにプレスを施すことにより正極シートを作製した。作製した正極シートを打抜き、2 0 $\text{mm} \times 4 0 \text{mm}$ のタブ部分と、4 0 $\text{mm} \times 4 0 \text{mm}$ の電極部分と、から成る形状の正極を得た。

（負極の作製）

負極活物質として、1 0 0 重量部の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を用い、導電剤として、1 0 重量部のアセチレンブラックを用いた。また、結着剤として、1 0 重量部の P T F E を用いた。そして、負極活物質、導電剤及び結着剤を、N M P に加えて混合し、スラリーを調製した。また、調整したスラリーを、負極集電体の両面に塗布した。負極集電体は、層厚 1 μm の炭素含有被覆層を有する亜鉛箔を用い、厚さ 1 5 μm のものを用いた。そして、スラリーの塗膜を乾燥させた後、負極集電体と塗膜とに電極密度を 2 . 0 g / cm^3 になるようプレスを施すことにより負極シートを作製した。負極シートは、作製した負極シ

10

20

30

40

50

トを打抜き、20 mm × 40 mmのタブ部分と、40 mm × 40 mmの電極部分と、からなる形状の負極を形成した。

(負極への被覆層の形成)

打ち抜いた負極を2 mMの1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-n-ヘキシルホスホン酸(FHPA)水溶液に浸漬し、120℃にて加熱乾燥させて、被覆層を得た。被覆層の厚さをエリプソメーター(J.A. Woollam Co. Inc., Typ M44)により測定したところ、2.5 nmであった。また、電極合剤層をエタノールにより剥離させて集電箔を露出させた後、集電箔を純水にて超音波洗浄し、集電箔表面に形成させた被覆層の厚さを測定した。その結果、集電箔表面の被覆層の厚さは0.5 nmであった。

(二次電池の作製)

前述のように作製した正極及び負極を交互に積層して、電極群としてスタック体を作製した。スタック体では、正極と負極との間にセパレータを介在させ、セパレータによって、正極及び負極が互いに対して直接接触することを防止した。また、セパレータには、硬質の紙を用い、正極及び負極の電解質等の液体を介しての短絡を防止した。また、正極及び負極のそれぞれでは、タブ部分に対して、端子を超音波溶接した。端子は、表面を陽極酸化処理したアルミニウム製の端子を用いた。さらに、スタック体(電極群)を、ラミネートフィルムから成るパックに収納した。この際、ガラスフィルターでスタック体を挟み込み、スタック体(電極群)に電解質を含浸させ易くした。ガラスフィルターは、電極と同一形状で、厚さ1 mmのフィルターを用いた。ラミネートフィルムとしては、厚さが40 μmのアルミニウム箔の両面にポリプロピレン層が形成されたフィルムを用いた。また、ラミネートフィルムの厚さは、0.1 mmとした。

【0173】

そして、作製した電極群に電解質として1.2 MのLiCl水溶液を10 ml滴下した。そして、電解質を注液した後、ラミネートフィルムのパックを、ヒートシールにより完全密閉した。これにより、ラミネートセル型の水系リチウムイオン電池を作製した。

(評価)

[被覆層の厚さ]

被覆層の厚さは、例えばエリプソメーター(J.A. Woollam Co. Inc., Typ M44)により測定した。電池から電極を取り出し、純水中に30分浸漬させた後、80℃真空乾燥して測定試料とした。測定試料に対して、光源として波長400 - 800 nmのキセノンアークランプを使用し、入射角75°、試料表面の三点の平均としてスペクトルを測定し、膜厚を算出した。電極の集電体と合剤層の界面に形成された被覆層厚さを測定する場合は、合剤層をエタノールでふき取り集電体表面を露出させてから、測定を行った。実施例1にかかる正極負極それぞれの集電体の種類、被覆層の形成に用いた有機分子(被覆層部材)、被覆層の厚さは表1にまとめた。

【0174】

[平均充放電効率及び容量維持率]

作成した水系リチウムイオン電池を、充電電位を2.7 V、放電電位を1.3 Vとして、25℃の環境下にて1 C(本実施例では10 mA)の電流値での定電流充電を行った。そして、充電開始から1.1 h(1.1時間)が経過した後、電流値が0.5 C(本実施例では5 mA)以下に収束したことに基づいて、1回の充電を終了した。この充放電を繰り返し100回行った際の平均充放電効率は85%であり、100サイクル後の容量維持率は96%であった。これら評価は表2にまとめた。

【0175】

以下の実施例2~16及び正極負極それぞれの集電体の種類、被覆層の形成に用いた有機分子(被覆層部材)、被覆層の厚さは表1にまとめ、平均充放電効率及び容量維持率の結果は表2にまとめた。比較例1~6については、正極負極それぞれの集電体の種類、被覆層の形成に用いた有機分子(被覆層部材)、被覆層の厚さは表3にまとめ、平均充放電効率及び容量維持率の結果は表4にまとめた。

[実施例2]

負極スラリーを塗布する前に集電箔に被覆層を形成した点以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 3]

負極への被覆層を 10-Carboxydecylphosphonic acid (10-C D P A) とした以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 4]

負極スラリーを塗布する前に集電箔に被覆層を形成した以外は実施例 3 と同様に作製した。

[実施例 5]

負極への被覆層を $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$ (ステアリン酸) とした以外は実施例 1 と同様に作製した。

10

[実施例 6]

負極活物質をニオブチタン酸化物 TiNb_2O_7 とした以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 7]

被覆層を正極に形成させ、負極合剤層には形成させなかった点以外は、実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 8]

正極スラリーを塗布する前に集電箔に被覆層を形成した点以外は実施例 7 と同様に作製した。

[実施例 9]

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ とした以外は実施例 8 と同様に作製した。

20

[実施例 10]

負極活物質を $\text{Li}_2\text{NaTi}_5\text{NbO}_{14}$ とした以外は実施例 9 と同様に作製した。

[実施例 11]

正極活物質を LiMn_2O_4 とした以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 12]

正極の集電体をステンレスとした以外は実施例 7 と同様に作製した。

[実施例 13]

正極活物質を $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ とし、被覆層を N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (AEAPS) とした以外は実施例 7 と同様に作製した。なお、この際正極は AEAPS:トルエン 1:7vol% 溶液と密閉容器内で 100 °C 下、3 時間保持することで被覆処理した。

30

[実施例 14]

0 . 5 m M の 1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-n-ヘキシルホスホン酸 (F H P A) 水溶液を使用した以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 15]

被覆層を正極に形成させた点以外は、実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 16]

正極スラリーを塗布する前に集電箔に被覆層を形成し、かつ負極スラリーを塗布する前に集電箔に被覆層を形成した点以外は実施例 1 と同様に作製した。

[実施例 17]

0 . 5 m M の Octadecylphosphonic acid 水溶液を用いた以外は実施例 16 と同様に作製した。

40

[比較例 1]

被覆層を形成しない点以外は、実施例 1 と同様に作製した。

[比較例 2]

被覆層を形成しない点以外は、実施例 6 と同様に作製した。

[比較例 3]

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ とした以外は比較例 1 と同様に作製した。

[比較例 4]

負極活物質を $\text{Li}_2\text{NaTi}_5\text{NbO}_{14}$ とした以外は比較例 3 と同様に作製した。

50

【比較例 5】

正極活物質をLiMn₂O₄とし、正極集電体をステンレスにした以外は比較例 1 と同様に作製した。

【比較例 6】

正極活物質をLiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄とした以外は比較例 1 と同様に作製した。

【 0 1 7 6 】

【表 1】

実施例	正極			正極の被覆層			負極		負極の被覆層		
	活物質	集電体	合剤層表面		集電体表面	活物質	集電体	合剤層表面		集電体表面	
			被覆層 部材	厚さ (nm)				被覆層 部材	厚さ (nm)		
1	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	FHPA	2.5	FHPA	0.5
2	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	FHPA	2.5
3	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	10-CDPA	3	10-CDPA	0.6
4	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	10-CDPA	3
5	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	ステアリン酸	5	ステアリン酸	0.8
6	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	NbTi ₂ O ₇	Zn	FHPA	2.3	FHPA	0.4
7	LiMn ₂ O ₄	Ti	FHPA	2.5	FHPA	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	-	-
8	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	-	-
9	LiNi _{0.5} Mn _{0.2} Co _{0.3} O ₂	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	-	-
10	LiNi _{0.5} Mn _{0.2} Co _{0.3} O ₂	Ti	-	-	-	Li ₂ NaTi ₅ NbO ₁₄	Zn	-	-	-	-
11	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Ti	FHPA	2.3	FHPA	0.4
12	LiMn ₂ O ₄	SUS	FHPA	2.5	FHPA	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	-	-
13	LiMn _{0.8} Fe _{0.2} PO ₄	Ti	AEAPS	3.5	AEAPS	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	-	-
14	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	FHPA	1.5	FHPA	0.5
15	LiMn ₂ O ₄	Ti	FHPA	2.5	FHPA	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	FHPA	2.5	FHPA	0.5
16	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	FHPA	2.5
17	LiMn ₂ O ₄	Ti	-	-	-	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Zn	-	-	ODPA	5

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例	正極		正極の被覆層				負極		負極の被覆層							
	活物質	集電体	合剤層表面	被覆層	厚さ (nm)	集電体表面	被覆層	厚さ (nm)	活物質	集電体	合剤層表面	被覆層	厚さ (nm)	集電体表面	被覆層	厚さ (nm)
1	LiMn_2O_4	Ti	-	-	-	-	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Zn	-	-	-	-	-	-	-
2	LiMn_2O_4	Ti	-	-	-	-	-	NbTi_2O_7	Zn	-	-	-	-	-	-	-
3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	Ti	-	-	-	-	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Zn	-	-	-	-	-	-	-
4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	Ti	-	-	-	-	-	$\text{Li}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{14}$	Zn	-	-	-	-	-	-	-
5	LiMn_2O_4	SUS	-	-	-	-	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Zn	-	-	-	-	-	-	-
6	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	Ti	-	-	-	-	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Zn	-	-	-	-	-	-	-

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

実施例	平均充放電 効率(%)	100サイクル後の 容量維持率(%)
1	78	88
2	85	96
3	75	88
4	79	90
5	75	85
6	80	86
7	80	88
8	82	92
9	84	89
10	79	85
11	81	92
12	78	82
13	72	88
14	82	93
15	82	89
16	88	96
17	92	97

10

【0179】

【表 4】

比較例	平均充放電 効率(%)	100サイクル後の 容量維持率(%)
1	62	80
2	56	75
3	60	73
4	55	70
5	49	71
6	52	78

20

30

【0180】

実施例と比較例を比較すると、実施例の方が比較例よりも平均充放電効率と容量維持率がともに優れていることがわかる。さらに、実施例でも、実施例1と実施例2、実施例3と実施例4、実施例7と実施例8を比較すると、被覆層が集電体表面にのみ存在する方が、平均充放電効率が優れていることがわかる。これは比較的厚い被覆層を集電体表面に形成することで、集電体の腐食や集電体表面での水溶媒分解の抑制に大きな効果が得られたことに拠ると考えられる。また、実施例1と14を比較すると、活物質の表面のみへの被覆でも一定の効果は得られるが、被覆厚さを薄くしてLi脱挿入に対する抵抗を低減することで、充放電効率の改善や維持率の向上により効果を発揮すると考えられる。

40

【0181】

以下に発明を付記する。

[1]

集電体と、
前記集電体の表面に配置される電極合剤層と、
を備える電極であって、
前記集電体の表面の少なくとも一部に有機分子による自己組織化膜を有する電極。

[2]

前記自己組織化膜は(化1)で表される構造を有する有機分子で形成されている[1]記載の電極。

50

【 0 1 8 2 】

R - X O n (化 1)

(n = 0 , 1 , 2 , 3、 R は炭素鎖、又は炭素鎖の末端に反応官能基を有するものであり、 X は S i , P , N , C のうち少なくとも1つを含む)

[3]

前記有機分子の備える前記炭素鎖Rはフッ素を含む [1] 又は [2] 記載の電極。

[4]

前記自己組織化膜はさらに前記電極合剤層の表面の少なくとも一部に形成される [1] ないし [3] のいずれか1項に記載の電極。

[5]

エリプソメーターで測定される前記自己組織化膜の厚さが、 0 . 4 n m 以上 5 n m 以下である [1] ないし [4] のいずれか1項に記載の電極。

[6]

正極と、

負極と、

水系電解質と、

を備える二次電池であって、

前記正極と前記負極の少なくとも一方は [1] ないし [5] に記載の電極である二次電池。

[7]

前記負極の備える負極活物質として酸化チタン、スピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物、ニオブチタン複合酸化物、斜方晶型 N a 含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくともひとつを含むチタン複合酸化物のいずれか一つ以上を含むことを特徴とする [6] 記載の二次電池。

[8]

[6] 乃至 [7] の何れか1項に記載の二次電池を具備する電池パック。

[9]

通電用の外部端子と、

保護回路と、

をさらに含む [8] に記載の電池パック。

[1 0]

複数の前記二次電池を具備し、前記二次電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている [8] 又は [9] に記載の電池パック。

[1 1]

[8] 乃至 [1 0] の何れか1項に記載の電池パックを搭載した車両。

[1 2]

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである [1 1] に記載の車両。

[1 3]

[8] 乃至 [1 2] の何れか1項に記載の電池パックを具備した定置用電源。

[1 4]

集電体と、

前記集電体の表面に配置される電極合剤層と、

を備える電極であって、

前記集電体の表面の少なくとも一部に有機分子による単分子膜を有する電極。

[1 5]

集電体と、

前記集電体の表面に配置される電極合剤層と、

を備える電極であって、

前記集電体の表面の少なくとも一部に(化1)で表される構造を有する有機分子膜を有する電極。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 3 】

R - X O n (化 1)

(n = 0 , 1 , 2 , 3 , R は炭素鎖、又は炭素鎖の末端に反応官能基を有するものであり、X は S i , P , N , C のうち少なくとも1つを含む)

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

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

10

[1]

集電体と、

前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆する、有機分子による第1自己組織化膜と、

前記第1自己組織化膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層と、

を備える電極。

[2]

前記有機分子は、R - X O n で表される構造を含み、前記Rは、炭素鎖構造又は炭素鎖の末端に官能基を有する構造であり、前記Xは、S i、P、N及びCからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、前記nは、0、1、2又は3である [1] 記載の電極。

[3]

前記Rで表される炭素鎖構造又は末端に官能基を有する炭素鎖構造は、フッ素を含む [1] 又は [2] 記載の電極。

20

[4]

前記有機分子は、式 (1) A - R₁ - B で表される構造を有し、前記Aはカルボキシル基、フルオロアルキル基、ホスホン酸基、シラノール性ヒドロキシ基、及びアミノ基からなる群より選ばれる1種であり、前記R₁は、C_aH_bで表され、aは3以上17以下であり、bは1以上35以下であり、前記Bはカルボキシル基、ホスホン酸基、及びシラノール性ヒドロキシ基からなる群より選ばれる1種である [1] に記載の電極。

[5]

エリブソメーターで測定される前記第1自己組織化膜の厚さが、0.4 nm以上5 nm以下である [1] ないし [4] のいずれか1に記載の電極。

30

[6]

前記電極合剤層の表面の少なくとも一部を被覆し、かつ、前記電極合剤層を介して前記第1自己組織化膜と向き合う第2自己組織化膜を更に備える [1] ないし [5] のいずれか1に記載の電極。

[7]

エリブソメーターで測定される前記第2自己組織化膜の厚さが、0.4 nm以上5 nm以下である [6] に記載の電極。

[8]

前記有機分子は、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - パーフルオロ - n - ヘキシルホスホン酸、1 0 - カルボキシデシルホスホン酸、ステアリン酸、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、及びオクタデシルホスホン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む [1] ないし [7] のいずれか1項に記載の電極。

40

[9]

正極と、

負極と、

水系電解質と、

を備える二次電池であって、

前記正極と前記負極の少なくとも一方は [1] ないし [8] の何れか1に記載の電極である二次電池。

50

[1 0]

前記負極の備える負極活物質として酸化チタン、スピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物、ニオブチタン複合酸化物、及び斜方晶型Na含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくともひとつを含む[9]記載の二次電池。

[1 1]

[9]又は[1 0]に記載の二次電池を具備する電池パック。

[1 2]

通電用の外部端子と、

保護回路と、

をさらに含む[1 1]に記載の電池パック。

10

[1 3]

複数の前記二次電池を具備し、前記二次電池が直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている[1 1]又は[1 2]に記載の電池パック。

[1 4]

[1 1]ないし[1 3]の何れか1に記載の電池パックを搭載した車両。

[1 5]

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである[1 4]に記載の車両。

[1 6]

[1 1]ないし[1 3]の何れか1に記載の電池パックを具備した定置用電源。

20

[1 7]

集電体と、

前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆する、有機分子による単分子膜と、

前記単分子膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層と

を備えた電極。

[1 8]

集電体と、

前記集電体の表面の少なくとも一部を被覆し、 $R - X O_n$ で表される構造を有し、前記Rは、炭素鎖構造又は炭素鎖の末端に官能基を有する構造であり、前記Xは、Si、P、N及びCからなる群より選ばれる少なくとも1つを含み、前記nは、0、1、2又は3である有機分子膜と、

30

前記有機分子膜の少なくとも一部の上に配置される電極合剤層と

を備える電極。

【符号の説明】

【0184】

1...電極群、2...容器(外装部材)、3...正極、3a...正極集電体、3b...正極合剤層、4...負極、4a...負極集電体、4b...負極合剤層、5...セパレータ、6...正極リード、7...負極リード、8...正極導電タブ、9...負極導電タブ、10...封口板、12...負極端子、13...正極端子、18...正極ガスケット、19...負極ガスケット、22...制御弁、23...注液口、24...封止栓、31...組電池、321~325、431~435...二次電池、33...リード、40、40A、40B...電池パック、41...筐体、42...組電池、44...開口部、45...出力用正極端子、46...出力用負極端子、51...単位セル、55...組電池、56...プリント配線基板、57...サーミスタ、58...保護回路、59...通電用の外部端子、110...システム、111...発電所、112...定置用電源、113...需要家側電力系統、116...電力網、117...通信網、118...電力変換装置、121...電力変換装置、122...電力変換装置、123...定置用電源、71...車両、72...電池パック、300...車両、301...車両本体、302...車両用電源、310...通信バス、311...電池管理装置、312a~312c...電池パック、313a~313c...組電池監視装置、314a~314c...組電池、316...正極端子、317...負極端子、333...スイッチ装置、340...インバータ、345...駆動モータ、370...外部端子、380...車両ECU、L1、

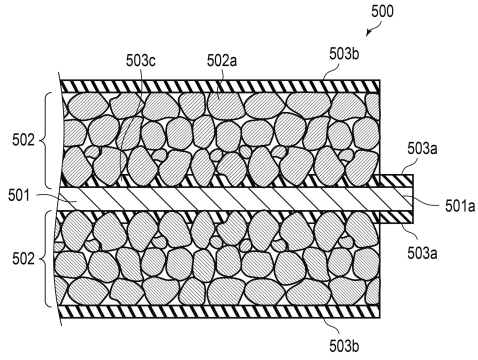
40

50

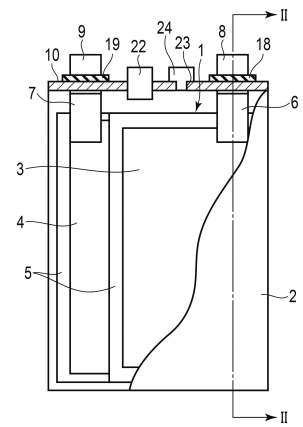
L 2 ... 接続ライン、W ... 駆動輪。

【図面】

【図 1】

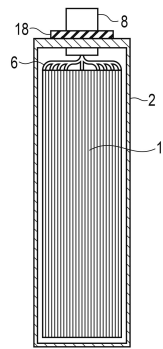


【図 2】

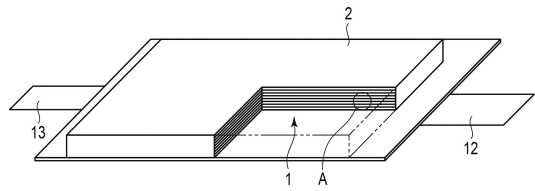


10

【図 3】



【図 4】



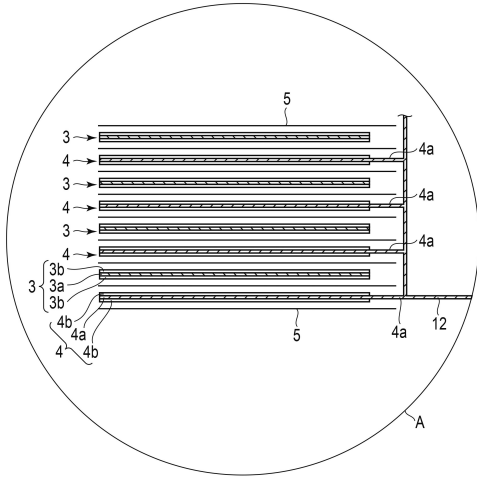
20

30

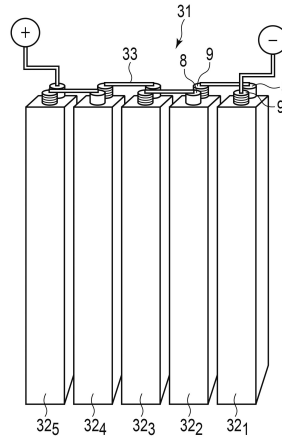
40

50

【 図 5 】

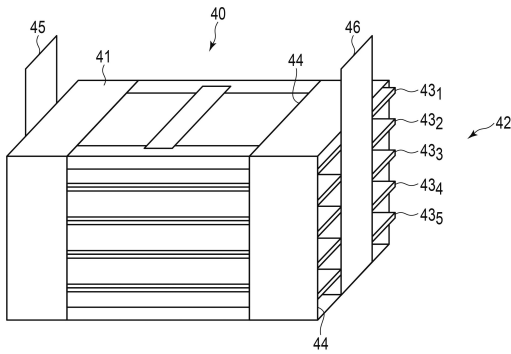


【 図 6 】

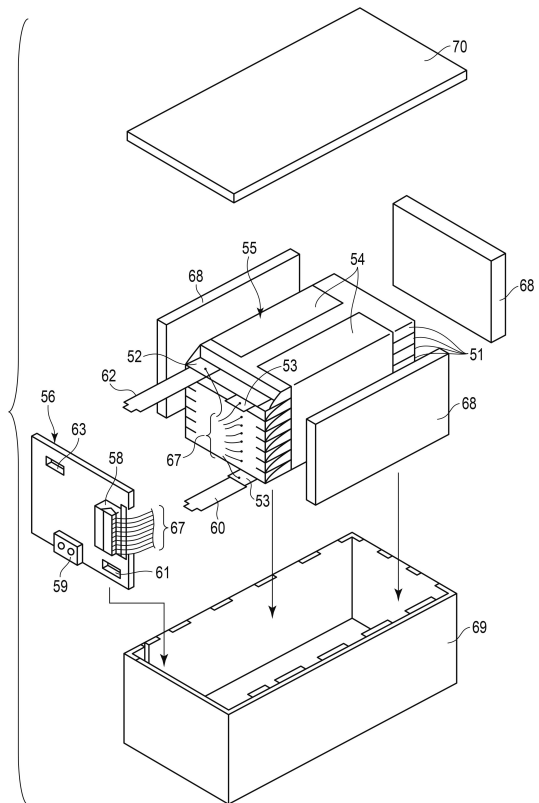


10

【 図 7 】



【 図 8 】

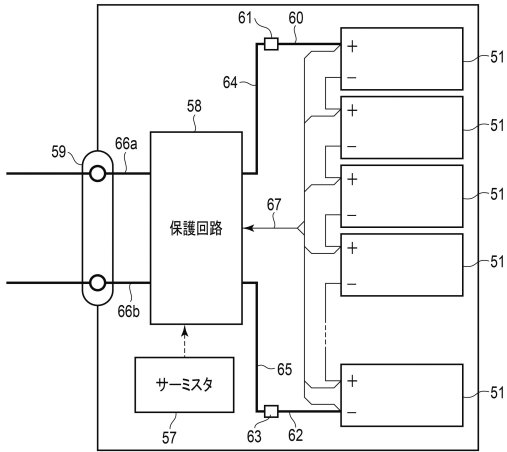


20

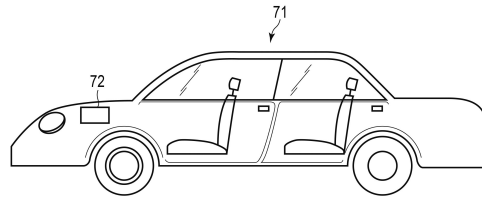
30

40

【図 9】



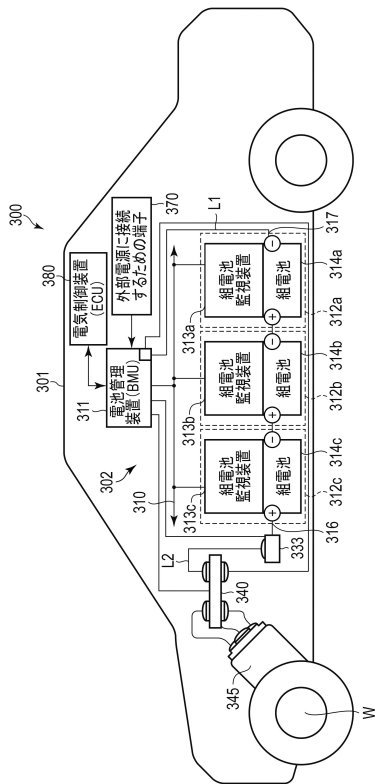
【図 10】



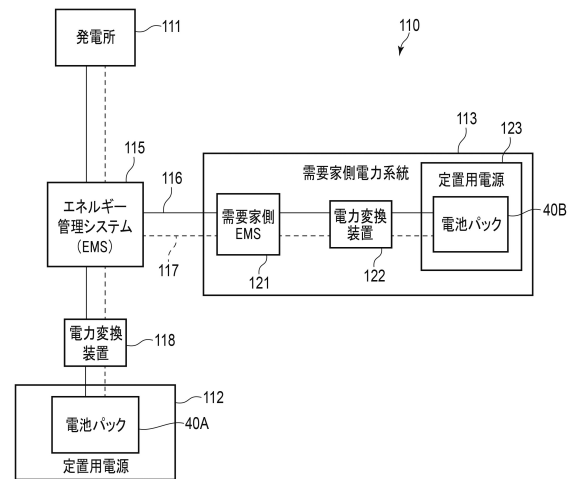
10

20

【図 11】



【図 12】



30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 50/204 (2021.01) H 0 1 M 50/204
H 0 1 M 50/249 (2021.01) H 0 1 M 50/249
H 0 1 M 50/284 (2021.01) H 0 1 M 50/284
- (72)発明者 山下 泰伸
 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内
- (72)発明者 松野 真輔
 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
- (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
- 審査官 鈴木 雅雄
- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 9 4 0 2 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 4 3 7 4 7 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 2 0 6 9 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 9 9 6 7 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 1 5 3 0 5 3 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 3 2 3 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 6 - 1 7 7 9 8 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 M 4 / 1 3
 H 0 1 M 4 / 4 8
 H 0 1 M 4 / 4 8 5
 H 0 1 M 4 / 6 6
 H 0 1 M 1 0 / 3 6
 H 0 1 M 5 0 / 2 0 4
 H 0 1 M 5 0 / 2 4 9
 H 0 1 M 5 0 / 2 8 4