

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7471971号
(P7471971)

(45)発行日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(24)登録日 令和6年4月12日(2024.4.12)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0568 (2010.01)	H 0 1 M	10/0568
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38 Z
請求項の数 11 (全28頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-154458(P2020-154458)	(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
(22)出願日	令和2年9月15日(2020.9.15)	(74)代理人	110003708 弁理士法人鈴榮特許総合事務所
(65)公開番号	特開2022-48573(P2022-48573A)	(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
(43)公開日	令和4年3月28日(2022.3.28)	(72)発明者	杉崎 知子 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会 社東芝内
審査請求日	令和4年8月26日(2022.8.26)	審査官	松嶋 秀忠
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 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】

銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素を含むハロゲン化物を正極活物質として含む正極と、

リチウム金属、リチウム合金及びLi吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる一種以上を負極活物質として含む負極と、

前記正極に含まれ、塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質と、

前記負極に含まれ、リチウムイオンを含有するイオン液体と、

前記正極と前記負極の間に配置され、リチウムイオン伝導性を有するセパレータとを含み、

前記塩素イオンを含有するイオン液体は、LiClを含む非クロロアルミネート系イオン液体であり、前記リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオンを選択的に透過し、リチウム以外のカチオンが非透過であり、

前記リチウムイオンを含有するイオン液体は、前記LiClを含む非クロロアルミネート系イオン液体と異なる、二次電池。

【請求項2】

前記リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオン伝導性の固体電解質を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項3】

前記ハロゲン化物のハロゲンイオンは、フッ素イオン及び塩素イオンからなる群から選ば

れる一種以上のイオンである、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記塩素イオンを含有するイオン液体は、スルホニウム塩、イミダゾリウム塩、四級アンモニウム塩及びリチウム塩からなる群から選ばれる一種以上と、LiClとを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記塩素イオンを含有するイオン液体は、トリアルキルスルホニウムカチオン、アルキルイミダゾリウムカチオン、四級アンモニウムカチオン及びリチウムイオンからなる群から選ばれる一種以上のカチオンと、 $[N(CF_3SO_2)_2]^+$ 、 $[N(FSO_2)_2]^+$ 、 $[N(FSO_2)(CF_3SO_2)]^+$ 、 PF_6^- および BF_4^- から選ばれる一種以上のアニオンと、LiClとを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

10

【請求項 6】

前記リチウムイオンを含有するイオン液体は、LiN(FSO₂)₂、Li[N(FSO₂)(CF₃SO₂)]、あるいはLiN(CF₃SO₂)₂のうちの少なくとも一種をリチウム塩として含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の二次電池を具備した電池パック。

【請求項 8】

通電用の外部端子と、保護回路とを更に含む請求項 7 に記載の電池パック。

【請求項 9】

複数の前記二次電池を具備し、前記二次電池が、直列、並列、又は、直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている請求項 7 又は 8 に記載の電池パック。

20

【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 の何れか 1 項に記載の電池パックを具備する車両。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 9 の何れか 1 項に記載の電池パックを具備する定置用電源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、二次電池、電池パック、車両及び定置用電源に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物または炭素質物を負極に用いた非水電解質電池は、高エネルギー密度電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。これまでに、活物質として $LiCoO_2$ または $LiMn_2O_4$ を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極と具備したリチウムイオン電池が、携帯機器用に広く実用化されている。電気自動車や定置用蓄電池への応用を進めるため、二次電池の高エネルギー密度化、高容量化に加え、耐久寿命性能、低温性能及び安全性の向上が求められている。二次電池の高エネルギー密度化を図るために、ポストリチウムイオン電池として金属負極（例えば、 Li 、 Na 、 Mg 、 Al ）を含む電池、硫黄を含む正極を備える電池、あるいは正極に空気極を用いた電池の研究開発がなされているが、高エネルギー密度と耐久寿命性能の両立が困難となっている。

40

【0003】

金属負極を含む電池においては、金属負極に Li 金属を用いるとデンドライト析出による短絡等の問題があり、金属負極に Mg 金属を用いると過電圧が大きく、サイクル寿命性能が短いという課題がある。一方、近年、 $CuCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $FeCl_2$ などの金属ハロゲン化合物が次世代の高容量正極活物質として検討されているが、電解液として水溶液や有機溶媒を用いるため、充放電効率が悪く、過電圧も大きい問題があり実用化されていない。特に、水溶液からなる電解液では、放電時に正極から水素発生が起きやすく、充放電効率の低下とサイクル寿命低下を引き起こす。また、低コストで高容量な

50

正極材料として硫黄が検討されているが、硫黄は電子伝導性がないために充放電レート性能が低いこと、電解液へ硫黄が溶解するためにサイクル寿命性能が短い課題があるため、実用化されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】米国特許公報 5 5 5 2 2 4 1 号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】Yoshinori Morita et al., High Specific Energy Density Aqueous Lithium-Metal Chloride Rechargeable Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 164(9)A1958-A1964(2017)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

実施形態によれば、充放電サイクル性能に優れた二次電池及び電池パックと、該二次電池又は電池パックを含む車両及び定置用電源とが提供される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態によれば、正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを含む二次電池が提供される。正極は、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素を含むハロゲン化物を正極活物質として含む。負極は、リチウム金属、リチウム合金及びLi吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる一種以上を負極活物質として含む。非水電解質は、塩素イオンを含有するイオン液体を含む。非水電解質は正極に含まれる。セパレータは、正極と負極の間に配置され、リチウムイオン伝導性を有する。塩素イオンを含有するイオン液体は、LiClを含む非クロロアルミネート系イオン液体である。リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオンを選択的に透過し、リチウム以外のカチオンが非透過である。また、二次電池の負極に、リチウムイオンを含有するイオン液体が含まれる。リチウムイオンを含有するイオン液体は、LiClを含む非クロロアルミネート系イオン液体と異なる。

20

【0008】

他の実施形態によれば、実施形態の二次電池を含む電池パックが提供される。

【0009】

また、他の実施形態によれば、実施形態の電池パックを含む車両が提供される。さらに、他の実施形態によれば、実施形態の電池パックを含む定置用電源が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態の二次電池を第1方向に平行に切断した断面図。

【図2】実施形態に係る電池パックの一例を概略的に示す分解斜視図。

【図3】図2に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図。

40

【図4】実施形態に係る車両の一例を概略的に示す断面図。

【図5】実施形態に係る定置用電源を含むシステムの一部を示すブロック図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(第1の実施形態)

第1の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、リチウムイオン伝導性を有するセパレータとを含む。正極は、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素を含むハロゲン化物を正極活物質として含む。負極は、リチウム金属、リチウム合金及びLi吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる一種以上を負極活物質として含む。非水電解質は、正極と接するか、正極に保持ま

50

たは含浸される。また、非水電解質は、塩素イオンを含むイオン液体を含む。イオン液体は、陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）からなることが望ましく、この場合、陰イオンとして塩素イオンを含む。リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、正極と負極の間に配置される。

【0012】

リチウムイオン伝導性を有するセパレータがリチウムイオンを選択的に透過し得るもの、例えばリチウムイオン伝導性の固体電解質を含む場合の二次電池の基本的な電池反応は、以下の通りである。放電反応において、負極から放出されるリチウムイオン（ Li^+ ）がリチウムイオン伝導性のセパレータを通して正極に移動する。一方、正極活物質に含まれる、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素Mを含むハロゲン化物（ MX_n とする）は、リチウムとの反応により還元され、金属元素Mと $n\text{LiX}$ が析出する。この反応を下記（1）式に示す。（1）式の反応、すなわち金属元素Mを含むハロゲン化物の酸化還元反応による溶解析出反応は、塩素イオンを含むイオン液体、例えば LiCl を含む液状またはゲル状のイオン液体において、容易に進行することができる。その結果、充放電反応の効率が高くなり、過電圧を小さくすることができる。

【0013】

【化1】



リチウムイオン伝導性の固体電解質は、リチウムイオンを選択的に透過し得るものである。そのため、金属元素Mのカチオンは、リチウムイオン伝導性の固体電解質を透過できず、正極側に留まる。また、塩素イオンを含むイオン液体が存在することから、放電反応においては、 LiCl が過飽和となり析出する。 LiCl は、充電反応において、溶解して塩素イオンを放出する。その結果、金属元素Mのハロゲン化物生成反応が促進されて充電反応が進むため、充放電反応の効率が高くなり、過電圧を小さくすることができる。また、自己放電が少なく保存性能に優れる。従って、正極活物質である金属元素Mのハロゲン化物における金属元素Mの溶解・析出による酸化・還元反応が効率良くスムーズに行えるため、高エネルギー密度で耐久寿命性能に優れた二次電池を提供することができる。

（1）正極

正極は、正極活物質を含む正極活物質含有層と、正極活物質含有層と接する正極集電体とを含む。

【0014】

正極活物質は、放電からスタートする場合、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属を含むハロゲン化物を含む。ハロゲンイオンには、フッ素イオン（ F^- ）、塩素イオン（ Cl^- ）が好ましい。高電圧が得られ、かつ充電反応が円滑に進行するためである。また、臭素イオン及びヨウ素イオンと比較し、電池の重量エネルギー密度に優れている。好ましい金属ハロゲン化物には、 CuF_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 CuCl_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 FeF_x （ $0 < x \leq 3$ ）、 FeCl_x （ $0 < x \leq 3$ ）、 NiCl_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 CoF_x （ $0 < x \leq 3$ ）、 CoCl_x （ $0 < x \leq 3$ ）、 SnCl_x （ $0 < x \leq 2$ ）、 ZnCl_2 が挙げられる。より好ましくは高電圧で高容量な CuCl_2 、 CuF_2 、 FeF_3 である。使用するハロゲン化物の種類は1種類または2種類以上にすることができる。一方、充電からスタートする場合は、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属とハロゲン化リチウムの混合物を正極活物質として使用することができる。ハロゲン化物の平均粒子サイズ（直径）は、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0015】

正極活物質含有層は、導電剤を含み得る。導電剤の例に、カーボンナノファイバー、アセチレンブラック、黒鉛などの炭素体が含まれる。上記種類の炭素体は、正極中の電子ネットワークを向上させることができる。導電剤の種類は1種類または2種類以上にすること

とができる。正極活物質含有層（非水電解質重量を除く）中の導電剤の比率は5～40重量％が好ましい。

正極活物質含有層は、バインダーを含み得る。バインダーの例に、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリイミド、セルロース、ゴムなどが含まれる。上記種類のバインダーは、塩素イオンを含有する非水電解質に対する化学的安定性に優れている。バインダーの種類は1種類または2種類以上にすることができる。正極活物質含有層中（非水電解質重量を除く）のバインダーの比率は、1～10重量％であることが好ましい。

正極集電体の例に、銅、ステンレス、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属の多孔質体、メッシュあるいは箔を用いることができる。金属元素の好ましい例として、銅、ステンレス、ニッケル、鉄、これらのうちの1種以上を含む合金が含まれる。これにより、過充電時に正極集電体表面が溶解することで正極の抵抗が増大し、過充電反応を抑制することができ、安全性を高めることができる。正極集電体の厚さは10～20 μm が好ましい。多孔質体の多孔度は、30～98％が好ましく、より好ましくは50～60％である。特に、 CuCl_2 または CuF_2 のうちの少なくとも一方を含む正極は、高電圧であるため、集電体にCuを用いることで、Cu集電体の少なくとも一部が活物質として使用可能となる。その結果、正極の放電電圧が、2.8～2.5 Vの間に一つの電圧平坦部を示すことができる。

【0016】

正極厚さは、電極形状、用途によって変わる。電極群構造がスタック構造や捲回構造では、正極厚さは高出力用途では30～200 μm 、高エネルギー用途では200～1000 μm が好ましい。

【0017】

（2）塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質

塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質は、正極と接するか、正極中に含まれるまたは保持されることが望ましい。これにより、塩素イオンの存在下で正極の充放電反応をスムーズに生じさせることが可能となる。

【0018】

塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質は、少なくとも正極と接するものではあるが、負極と接していても良い。正極と負極に共通の非水電解質を用いても良い。

【0019】

塩素イオンを含有するイオン液体は、非クロロアルミネート系イオン液体であり得る。 AlCl_3 を含むイオン液体のようなクロロアルミネート系イオン液体は、充放電反応に関与しないアルミニウムイオンを含み、リチウム塩が溶解し難い。そのため、クロロアルミネート系イオン液体は、電気抵抗が高い。一方、非クロロアルミネート系イオン液体は、アルミニウム成分を含まず、リチウム塩が溶解しやすいため、クロロアルミネート系イオン液体よりも低抵抗である。

【0020】

塩素イオンを供給する塩または化合物の例として、 LiCl が挙げられる。 LiCl を含むイオン液体は、リチウム塩が解離しやすく、リチウム塩の溶解性に優れているため、リチウムイオン濃度を高くすることができる。また、 LiCl は充放電反応に関与する。非水電解質中の塩化物の含有量は0.01 mol/kg以上0.2 mol/kg以下の範囲にすることができ、飽和溶解量を超えても良い。

正極の正極活物質含有層が多孔質構造を有する場合、正極活物質含有層に塩素イオンを含有するイオン液体を保持又は含有させることができる。正極活物質含有層中の非水電解質の比率は10～60重量％の範囲が好ましい。比率を10重量％以上にするにより、電気化学反応の実効面積を大きくして電池容量の向上と抵抗抑制を実現することができる。比率を60重量％以下にするにより、正極重量比率を大きくして電池容量を向上することができる。

【0021】

塩素イオンを含有するイオン液体は、例えば、液状もしくはゲル状の形態をとり得る。

イオン液体を含むゲル状の非水電解質は、例えば、液状のイオン液体に高分子材とゲル化剤を添加することでゲル状化することにより得られる。高分子材は、ゲル状非水電解質の機械的強度を高めることができる。高分子材の例には、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、アクリル系バインダーが含まれる。高分子材の種類は１種類または２種類以上にすることができる。ゲル化剤は、非水電解質をゲル化可能なものであれば特に限定されるものではなく、化学ゲル化剤、物理ゲル化剤いずれも使用可能である。例えば、ポリアクリロニトリル（P A N）、ポリエチレンオキサ이드（P E O）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。ゲル化剤の種類は１種類または２種類以上にすることができる。

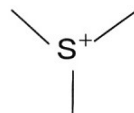
【 0 0 2 2 】

イオン液体は、陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）からなるものであり得る。イオン液体の例に、スルホニウム塩、イミダゾリウム塩、四級アンモニウム塩、リチウム塩が含まれる。イオン液体の種類は１種類または２種類以上にすることができる。リチウムイオンは、例えばリチウム塩から供給され得る。リチウム塩の例に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ などが含まれる。使用するリチウム塩の種類は、１種類または２種類以上にすることができる。イオン液体へのリチウム塩の溶解量は 0.01 mol/kg 以上 2 mol/kg 以下が好ましい。より好ましいリチウム塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ 、あるいは $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のうちの少なくとも一種である。これらリチウム塩は、イオン液体における解離度が大きいためにイオン液体への溶解量が大きく、非水電解質におけるリチウムイオン濃度を高くすることができると共に粘性を低くすることができる。 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は、それぞれの略称を LiFSI 、 LiFTFSI 、 LiTFSI とする。

【 0 0 2 3 】

スルホニウム塩としては、トリアルキルスルホニウムイオンは、下記式（１）で表される骨格を有するものとアニオンが対になるものである。トリアルキルスルホニウムイオンの例には、トリエチルスルホニウムイオン、トリメチルスルホニウムイオン、メチルエチルプロピルスルホニウムイオンが含まれる。トリエチルスルホニウムイオン（ $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ ）あるいはメチルエチルプロピルスルホニウムイオンのうちの少なくとも一方を含むイオン液体は、融点が低くイオン伝導性が高い。一方、アニオンの例に、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲンイオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3CO^- 、 CO_3^{2-} 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ 、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ などが含まれる。各イオンの種類は１種類または２種類以上にすることができる。とくに好ましいのは $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ 、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- である。

【化 2】



式(1)

イミダゾリウム塩としては、例えば、アルキルイミダゾリウムイオンとその対となるアニオンからなるものが挙げられる。アルキルイミダゾリウムイオンとしては、例えば、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、テトラアルキルイミダゾリウムイオンなどが好ましい。ジアルキルイミダゾリウムとしては、例えば、１ - メチル - ３ - エチルイミダゾリウムイオン（ MEI^+ ）が挙げられる。トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、例えば、１，２ - ジエチル - ３ - プロピルイミダゾリウムイオン（ DMP^+ ）が挙げられる。テトラアルキルイミダゾリウムイオンとして、例えば、１，２ - ジエチル - ３，４（５） - ジメチルイミダゾリウムイオンが挙げられる。一方、アニ

オンの例に、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲンイオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3CO^- 、 CO_3^{2-} 、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ 、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ などが含まれる。各イオンの種類は1種類または2種類以上にすることができる。

【0024】

四級アンモニウム塩は、四級アンモニウムイオンとその対となるアニオンからなるものであり得る。四級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラアルキルアンモニウムイオン、環状アンモニウムイオンなどが挙げられる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムイオン、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムイオン、ジメチルエチルエトキシ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(TMPA^+)などが挙げられる。一方、アニオンの例に、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲンイオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3CO^- 、 CO_3^{2-} 、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ 、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ などが含まれる。各イオンの種類は1種類または2種類以上にすることができる。

【0025】

トリアルキルスルホニウムイオン、アルキルイミダゾリウムイオンまたは四級アンモニウムイオン(特にテトラアルキルアンモニウムイオン)を用いることにより、イオン液体の融点を低くすることができる。より還元分解電位が低いトリアルキルスルホニウムイオンは、金属Li負極に対しても安定であるため好ましい。

【0026】

さらに、塩素イオンを含むイオン液体は、電気化学安定性が高いため、正極での充放電反応における正極に対する反応性を低くすることができる。その結果、正極活物質の溶解と析出反応による充放電反応の効率を高めることができるため、サイクル寿命性能が向上する。さらに自己放電も抑制され保存性能に優れる。

【0027】

また、塩素イオンを含むイオン液体は、過充電反応と過放電反応を抑制し得る。放電反応の進行により金属元素M含有ハロゲン化物の金属元素の還元反応で金属析出が生じると共にハロゲン化リチウム濃度(例えば、 LiCl または LiF)が増加し、過飽和に達すると、ハロゲン化リチウムが析出する。その結果、過放電状態においては正極中のイオン液体のイオン伝導性が低下して凝固化する。そのため、過放電反応は停止し、正極の過放電による劣化は抑制される。一方、充電反応が進行すると、析出した金属元素は酸化されて溶出し、金属ハロゲン化物として析出する。過充電反応では正極中のリチウムイオンは枯渇するため、リチウムイオン伝導性のセパレータでのイオン伝導は停止する。その結果、過充電反応は停止するため、過充電反応による正極の劣化は抑制される。このような反応機構により、二次電池は、過充電反応と過放電反応による耐久性と安全性が大幅に向上するため、過充電と過放電の防止回路を不要にすることが可能となる。

【0028】

塩素イオンを含有するイオン液体は、トリアルキルスルホニウムカチオン、アルキルイミダゾリウムカチオン、四級アンモニウムカチオン及びリチウムイオンからなる群から選ばれる一種以上のカチオンと、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]^-$ 、 PF_6^- および BF_4^- から選ばれる一種以上のアニオンと、塩素イオンを含むものが好ましい。この組成を有するイオン液体は、融点が低く、リチウム塩の溶解性に優れ、優れた充放電性能を得られる。

(3) 負極

負極は、リチウム金属、リチウム合金及びLi吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる一種以上を負極活物質として含む。使用する負極活物質の種類は1種類または2種類以上にすることができる。リチウム金属を含む負極は、電圧が3V系の二次電池の容量を高くしてエネルギー密度を大きくすることができる。

【0029】

Li 吸蔵放出可能な化合物は、リチウム又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物である。この化合物の例に、リチウムイオンを予め吸蔵したリチウム黒鉛、リチウム炭素体などが挙げられる。

【0030】

リチウム合金の例に、Li-Al、Li-Si、Li-Znなどの合金が含まれる。

【0031】

リチウム金属、リチウム合金は、それぞれ箔状が好ましい。

【0032】

負極は、負極活物質含有層を含むものであり得る。負極活物質含有層は、導電剤及び/または結着剤を含んでいても良い。

【0033】

導電剤としては、例えば、炭素材料、金属化合物粉末、金属粉末等を用いることができる。炭素材料としては、例えば、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、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。炭素材料の N_2 吸着によるBET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。金属化合物粉末の例に、TiO、TiC、TiNの粉末が含まれる。金属粉末の例に、Al、Ni、Cu、Feの粉末が含まれる。好ましい導電剤の例には、熱処理温度が $800 \sim 2000$ の平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のコークス、黒鉛、アセチレンブラック、平均繊維径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素繊維、TiOの粉末が含まれる。これらから選択される1種以上によると、電極抵抗の低減とサイクル寿命性能の向上が図れる。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。

【0034】

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、アクリル系ゴム、スチレンブタジエンゴム、コアシエルバインダー、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。結着剤の種類は1種もしくは2種以上にすることができる。

【0035】

Liを吸蔵放出可能な化合物(以下、第1の化合物とする)を含む負極活物質含有層は、例えば、第1の化合物、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。第1の化合物、導電剤及び結着剤の配合比は、第1の化合物 $80 \sim 95$ 重量%、導電剤 $3 \sim 18$ 重量%、結着剤 $2 \sim 7$ 重量%の範囲にすることが好ましい。リチウム金属箔、リチウム合金箔それぞれを負極活物質含有層として用いてもよい。

負極は、負極集電体をさらに含んでいても良い。負極集電体の例に、銅、ニッケル等の金属を含む箔またはメッシュが含まれる。負極集電体は、負極活物質含有層と接し得る。負極集電体はリードを介して負極端子と電氣的に接合されていることが望ましい。

【0036】

負極は、正極容量と同等もしくは過剰量であることが好ましい。

【0037】

負極厚さは、電極形状、用途によって変わる。電極群構造がスタック構造や捲回構造では負極厚さは高出力用途では $30 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、高エネルギー用途では $100 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

(4) リチウムイオン伝導性を有するセパレータ

リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオンを選択的に透過し得る、つまり、リチウム以外のカチオンが非透過の膜ないし層である。また、正極表面と接する非水電解質(塩素イオンを含有するイオン液体)に溶解した正極活物質の金属イオンが負極へ移動することを防ぐため、リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、貫通孔を持たない非連通構造を有するか、無孔であることが望ましい。これにより自己放電が大幅に抑制され保存性能に優れる。リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオン以外のイオンを透過させない、換言すれば、リチウムイオンのみを透過させるものであることが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

リチウムイオン伝導性のセパレータの例に、リチウムイオン伝導性を有する酸化物、リチウムイオン伝導性を有する硫化物、リチウムイオン伝導性を有するリン酸化物、リチウムイオン伝導性を有する高分子、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質、各成分を二種以上組み合わせた複合体を含むものが含まれる。リチウムイオン伝導性のセパレータは、上記成分以外に、無機物および／または有機物をさらに含む複合体でありえる。

リチウムイオン伝導性のセパレータは、層状物、膜状物でありえる。

【 0 0 3 9 】

リチウムイオン伝導性のセパレータには、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質と、高分子とを含むセパレータを用いても良い。このセパレータにおいて、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質と高分子が複合化していることが望ましい。このセパレータは、柔軟性に優れている。このセパレータは、リチウムイオンを選択的に透過し得、また、無孔又は非連通構造を有する。そのため、このセパレータは、リチウムイオンのみを透過し得る。このセパレータは、さらにリチウム塩を含み得る。リチウム塩の例は、(2) で述べた通りである。セパレータ中のリチウム塩含有量は、50重量%以下(0を含む)の範囲にし得る。高分子の例には、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)などが含まれる。リチウムイオン伝導性の無機固体電解質と高分子と任意にリチウム塩を含むセパレータを用いることで、リチウムイオンのみが選択的にセパレータ中を移動でき、正極中の塩素イオン、アニオン種及びカチオン種と、負極中のリチウムイオン以外のイオンのセパレータ中の移動が制限される。

【 0 0 4 0 】

リチウムイオン伝導性の固体電解質の例に、ガーネット型構造の酸化物固体電解質、NASICON型構造のリチウムリン酸固体電解質が含まれる。ガーネット型構造の酸化物固体電解質は、耐還元性が高く、電気化学窓が広い利点がある。ガーネット型構造の酸化物固体電解質の例に、 $Li_{5+x}A_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ (AはCa, Sr及びBaよりなる群から選択される1種以上、MはNbおよびTaよりなる群から選択される1種以上、 $0 \leq x \leq 0.5$)、 $Li_3M_{2-x}L_2O_{12}$ (MはTaとNbよりなる群から選択される1種以上、LはZrを含み得る、 $0 \leq x \leq 0.5$)、 $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ が挙げられる。中でも $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_3O_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ それぞれは、イオン伝導性が高く、電気化学的に安定なため放電性能とサイクル寿命性能に優れる。

【 0 0 4 1 】

NASICON型構造のリチウムリン酸固体電解質の例に、 $LiM_2(PO_4)_3$ で表される(Mは、Ti, Ge, Sr, Zr, Sn, Al, Caで選ばれる一種以上)ものが含まれる。特に、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)、 $Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) は、それぞれ、イオン伝導性が高く、電気化学的安定性が高いため、好ましい。

【 0 0 4 2 】

セパレータ中のリチウムイオン伝導性の無機固体電解質の含有量は、10重量%以上90重量%以下の範囲にし得る。

【 0 0 4 3 】

セパレータの厚さは20 ~ 200 μm が好ましい。この範囲より小さくなると機械的強度が低下する恐れがある。この範囲を超えるとイオン伝導の抵抗が大きくなる恐れがある。

【 0 0 4 4 】

(5) 第1の多孔質層

二次電池は、第1の多孔質層を含みえる。第1の多孔質層は、リチウムイオン伝導性を有するセパレータと正極との間に配置することができる。第1の多孔質層に、塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質を保持または含浸させることにより、正極表面またはその近傍に塩素イオンを含有するイオン液体を存在させることができる。これにより

、正極とセパレータ間の界面抵抗を低減することができる。

【 0 0 4 5 】

第 1 の多孔質体層の例に、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレン (P E)、ポリイミドなどの多孔質フィルム、セルロースなどの高分子からなる不織布、アルミナなどの無機酸化物粒子を含む多孔質層が含まれる。複数種類の層を積層した複合体を第 1 の多孔質体層として用いても良い。

【 0 0 4 6 】

第 1 の多孔質体層の厚さは、5 ~ 5 0 μ m の範囲にし得る。より好ましい範囲は 5 ~ 2 0 μ m である。

【 0 0 4 7 】

第 1 の多孔質体層の多孔度は、4 0 ~ 8 0 % の範囲にし得る。

(6) 第 2 の多孔質層

二次電池は、第 2 の多孔質層を含みえる。第 2 の多孔質層は、リチウムイオン伝導性を有するセパレータと負極との間に配置することができる。第 2 の多孔質層に、リチウムイオンを含有するイオン液体を含む非水電解質を保持または含浸させることにより、負極表面またはその近傍にリチウムイオンを含有するイオン液体を存在させることができる。これにより、負極とセパレータ間の界面抵抗を低減することができる。その結果、負極充放電反応が均一に進行でき、高いクーロン効率を得られて二次電池のサイクル寿命性能が向上する。負極としてリチウム金属あるいはリチウム合金を含むものを備えた二次電池においては、負極充放電反応が均一に進行することにより、L i デンドライトの析出を防止することができる。負極に L i を吸蔵放出可能な化合物を含有させる場合、負極活物質含有層が多孔質構造を持ち得るため、第 2 の多孔質層を設けなくても良い。

【 0 0 4 8 】

第 2 の多孔質体層の例に、ポリプロピレン (P P)、ポリエチレン (P E)、ポリイミドなどの多孔質フィルム、セルロースなどの高分子からなる不織布、アルミナなどの無機酸化物粒子を含む多孔質層が含まれる。複数種類の層を積層した複合体を第 2 の多孔質体層として用いても良い。

【 0 0 4 9 】

第 2 の多孔質体層の厚さは、5 ~ 5 0 μ m の範囲にし得る。より好ましい範囲は 5 ~ 2 0 μ m である。

【 0 0 5 0 】

第 2 の多孔質体層の多孔度は、4 0 ~ 8 0 % の範囲にし得る。

(7) リチウムイオンを含有する非水電解質

リチウムイオンを含有する非水電解質は、負極と接するか、負極中に含まれるまたは保持されることが望ましい。これにより、負極の界面抵抗が低減して負極充放電反応が均一に進行でき、高いクーロン効率を得られてサイクル寿命性能が向上する。リチウムイオンを含有する非水電解質の例に、リチウムイオンを含有するイオン液体を含むものが含まれる。

【 0 0 5 1 】

リチウムイオンを含有するイオン液体には、上記の L i C l を含むイオン液体を用いても良いし、L i C l を含むイオン液体とは異なるイオン液体を用いても良い。

【 0 0 5 2 】

イオン液体は、例えば、液状もしくはゲル状の形態をとり得る。イオン液体を含むゲル状の非水電解質は、例えば、液状のイオン液体に高分子材とゲル化剤を添加することでゲル状化することにより得られる。高分子材とゲル化剤の例は、上記の (2) で記載した通りである。

【 0 0 5 3 】

イオン液体は、陽イオン (カチオン) と陰イオン (アニオン) からなるものであり得る。イオン液体の例に、スルホニウム塩、イミダゾリウム塩、四級アンモニウム塩、リチウム塩が含まれる。イオン液体の種類は 1 種類または 2 種類以上にすることができる。リチ

10

20

30

40

50

ウムイオンは、例えばリチウム塩から供給され得る。リチウム塩の例に、 LiCl 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ などが含まれる。使用するリチウム塩の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。イオン液体へのリチウム塩の溶解量は 0.01 mol/kg 以上 2 mol/kg 以下が好ましい。より好ましいリチウム塩は、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)]$ 、あるいは $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のうちの少なくとも一種である。これらリチウム塩は、イオン液体における解離度が高く、イオン液体のリチウムイオン濃度を高くすると共に非水電解質の粘性を低くすることができる。

10

【0054】

スルホニウム塩、イミダゾリウム塩、四級アンモニウム塩の例は、上記の通りである。

(8) 外装部材

二次電池は、外装部材を含んでいてもよい。外装部材は、開口部を有する容器と、容器の開口部に取り付けられる蓋とを備える。蓋は容器と別部材でも、一体になっていても良い。また、外装部材は、正極、負極、セパレータ及び非水電解質が収容可能であれば良く、図面に示す構造に限られない。角形、薄形、円筒形、コイン形の電池に対応する形状を有する外装部材を使用し得る。

【0055】

外装部材を構成する材料には、金属、ラミネートフィルムなどが含まれる。

20

【0056】

金属の例には、鉄、ステンレス、アルミニウム、ニッケルなどが含まれる。容器に金属缶を使用する場合、容器の板厚は、 0.5 mm 以下にすることが望ましく、さらに好ましい範囲は 0.3 mm 以下である。

【0057】

ラミネートフィルムとしては、例えば、アルミニウム箔やステンレス箔を樹脂フィルムで被覆した多層フィルムなどを挙げることができる。樹脂としては、ポリプロピレン(PPE)、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。また、ラミネートフィルムの厚さは 0.2 mm 以下にすることが好ましい。

30

【0058】

非水電解質などの電解質の成分の同定方法を以下に説明する。

【0059】

まず、測定対象の二次電池を、電池電圧が 1.0 V になるまで 1 C で放電する。放電した二次電池を、不活性雰囲気グローブボックス内で解体する。次いで、電池及び電極群に含まれる非水電解質を抽出する。電池を開封した箇所から非水電解質を取り出せる場合は、そのまま非水電解質のサンプリングを行う。一方、測定対象の非水電解質が電極群に保持されている場合は、電極群を更に解体し、例えば非水電解質を含浸したセパレータを取り出す。セパレータに含浸されている非水電解質は、例えば遠心分離機などを用いて抽出することができる。かくして、非水電解質のサンプリングを行うことができる。なお、二次電池に含まれている非水電解質が少量の場合、電極及びセパレータをアセトニトリル液中に浸すことで非水電解質を抽出することもできる。アセトニトリル液の重量を抽出前後で測定し、抽出量を算出することができる。

40

【0060】

かくして得られた非水電解質のサンプルを、例えばガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC-MS: Gas Chromatography - Mass spectrometry)又は核磁気共鳴分光法(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)に供して、組成分析を行う。分析に際しては、まず、非水電解質中に含まれている成分を同定する。次いで、各成分の検量線を作製する。複数種類含まれている場合は、それぞれの成分についての検量線を作成する。作成した検量線と、非水電解質のサンプルを測定して得られた結果におけるピーク強度又は面

50

積とを対比させることで、非水電解質などの電解質の組成を求めることができる。

二次電池の一例を図 1 に示す。図 1 は、二次電池を第 1 方向 2 0 に沿って切断した断面を示している。二次電池は、外装部材 1 と、外装部材 1 内に収納された電極群と、正極端子 1 0 と、負極端子 1 1 とを含む。正極端子 1 0 と負極端子 1 1 は、それぞれ、例えば Cu または Cu 合金から形成される。外装部材 1 は、片側に底板が設けられている矩形筒状の容器と、蓋板とを含む。容器の底板の反対側が開口部となっており、開口部に蓋板が例えば溶接やかしめにより固定されている。電極群は、正極活物質含有層 2、負極活物質含有層 3、第 1 の多孔質層 4、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5、第 2 の多孔質層 6、正極集電体 7、負極集電体 8 とを含む。正極集電体 7 と負極集電体 8 は、それぞれ、例えば Cu または Cu 合金から形成される。正極活物質含有層 2 と負極活物質含有層 3 は、互いが、第 1 の多孔質層 4、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5、第 2 の多孔質層 6 を介して対向するように積層されている。第 1 方向 2 0 は、積層方向に対して直交する方向である。第 1 の多孔質層 4 に、塩素イオンを含有する非水電解質が保持または含浸されている。第 1 の多孔質層 4 は、正極活物質含有層 2 の一方の面（例えば、厚さ方向と交差する一方の面または主面）と接している。正極活物質含有層 2 の他方の面に正極集電体 7 が接している。第 2 の多孔質層 6 に、リチウムイオンを含有する非水電解質が保持または含浸されている。第 2 の多孔質層 6 は、負極活物質含有層 3 の一方の面（例えば、厚さ方向と交差する一方の面または主面）と接している。負極活物質含有層 3 の他方の面に負極集電体 8 が接している。第 1 の多孔質層 4、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5、第 2 の多孔質層 6 は、それぞれ、第 1 方向 2 0 の両端部が正極活物質含有層 2 及び負極活物質含有層 3 よりも突出している。第 1 の多孔質層 4、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5、第 2 の多孔質層 6 それぞれにおける第 1 方向 2 0 の一方側の端部と、蓋板の裏面との間に絶縁性支持体 9 a が配置されている。また、第 1 方向 2 0 の他方側端部と底面との間に絶縁性支持体 9 b が配置されている。リチウムイオン伝導性のセパレータ 5 は、リチウムイオンを選択的に透過し得る、無孔または非連通構造の膜である。そのため、外装容器 1 内は、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5 によって二つの空間に仕切られて、セパレータ 5、絶縁性支持体 9 a、9 b 及び外装容器とで規定される空間（正極空間）2 1 と、セパレータ 5、絶縁性支持体 9 a、9 b 及び外装容器とで規定される空間（負極空間）2 2 とが存在する。正極空間 2 1 内の塩素イオンを含有する非水電解質と、負極空間 2 2 内のリチウムイオンを含有する非水電解質は、互いに交わらず、それぞれから独立して存在する。

【0061】

正極端子 1 0 及び負極端子 1 1 は、蓋板に絶縁部材（図示せず）を介して設けられている。正極端子 1 0 は、外部正極端子として機能し、負極端子 1 1 は外部負極端子として機能する。正極集電体 7 は、正極活物質含有層 2 と正極端子 1 0 それぞれと電氣的に接続されている。一方、負極集電体 8 は、負極活物質含有層 3 と負極端子 1 1 それぞれと電氣的に接続されている。

【0062】

図 1 に示す構造の二次電池によると、リチウムイオン伝導性のセパレータ 5 が隔壁として機能し得るので、塩素イオンを含有する非水電解質と、リチウムイオンを含有する非水電解質が互いに交わるのを防止し得る。二次電池は、充放電可能な構造であれば良く、図 1 の構造に限られるものではない。

第 1 の実施形態に係る二次電池は、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素を含むハロゲン化物を正極活物質として含む正極と、負極と、塩素イオンを含有する非水電解質と、リチウムイオン伝導性を有するセパレータとを含む。この二次電池によれば、ハロゲン化物の金属元素の溶解・析出による酸化還元反応が効率良く進行するため、高いクーロン効率で充放電が可能となり、サイクル寿命性能を向上することができる。また、負極にリチウム金属を用いても安全性が高いため、電圧が 3 V で、軽量で、エネルギー密度と容量の高い二次電池を実現することができる。さらに、高エネルギー密度であることから、定置用電源、宇宙用途にも適している。

【0063】

(第2の実施形態)

第2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1の実施形態に係る二次電池を具備している。この電池パックは、第2の実施形態に係る二次電池を1つ具備していてもよく、複数個の二次電池で構成された組電池を具備していてもよい。

【0064】

第2の実施形態に係る電池パックは、保護回路を更に具備することができる。保護回路は、二次電池の充放電を制御する機能を有する。或いは、電池パックを電源として使用する装置(例えば、電子機器、自動車等)に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用してもよい。

【0065】

10

また、第2の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子を更に具備することもできる。通電用の外部端子は、外部に二次電池からの電流を出力するため、及び/又は二次電池に外部からの電流を入力するためのものである。言い換えれば、電池パックを電源として使用する際、電流が通電用の外部端子を通して外部に供給される。また、電池パックを充電する際、充電電流(自動車などの動力の回生エネルギーを含む)は通電用の外部端子を通して電池パックに供給される。

【0066】

次に、第2の実施形態に係る電池パックの一例について、図面を参照しながら説明する。

【0067】

図2は、第2の実施形態に係る電池パックの一例を、部品ごとに分解して概略的に示す斜視図である。図3は、図2に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図である。

20

【0068】

図2及び図3に、電池パック50の一例を示す。この電池パック50は、実施形態の二次電池を複数含む。複数の二次電池51は、負極端子及び正極端子が配置されている面が同位置に揃えられるように積層され、粘着テープ52で締結することにより組電池53を構成している。これらの二次電池51は、図3に示すように電氣的に直列に接続されている。

【0069】

プリント配線基板54は、二次電池51の負極端子および正極端子が配置されている面と対向して配置されている。プリント配線基板54には、図5に示すようにサーミスタ(Thermistor)55、保護回路(Protective circuit)56および通電用の外部端子としての外部機器への通電用の外部端子57が搭載されている。なお、プリント配線基板54が組電池53と対向する面には、組電池53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。

30

【0070】

正極側リード58は、組電池53の最下層に位置する正極端子に接続され、その先端はプリント配線基板54の正極側コネクタ59に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード60は、組電池53の最上層に位置する負極端子に接続され、その先端はプリント配線基板54の負極側コネクタ61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59、61は、プリント配線基板54に形成された配線62、63を通して保護回路56に接続されている。

40

【0071】

サーミスタ55は、二次電池51の温度を検出し、その検出信号は保護回路56に送信される。保護回路56は、所定の条件で保護回路56と通電用の外部端子としての外部機器への通電用端子57との間のプラス側配線64aおよびマイナス側配線64bを遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ55の検出温度が所定温度以上になったときである。また、所定の条件とは二次電池51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、個々の二次電池51もしくは二次電池51全体について行われる。個々の二次電池51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、個々の二次電池51中に参照極として用

50

いるリチウム電極が挿入される。図 2 および図 3 の場合、二次電池 5 1 それぞれに電圧検出のための配線 6 5 を接続し、これら配線 6 5 を通して検出信号が保護回路 5 6 に送信される。

【 0 0 7 2 】

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

【 0 0 7 3 】

組電池 5 3 は、各保護シート 6 6 およびプリント配線基板 5 4 と共に収納容器 6 7 内に収納される。すなわち、収納容器 6 7 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 6 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 4 が配置される。組電池 5 3 は、保護シート 6 6 およびプリント配線基板 5 4 で囲まれた空間内に位置する。蓋 6 8 は、収納容器 6 7 の上面に取り付けられている。

10

【 0 0 7 4 】

なお、組電池 5 3 の固定には粘着テープ 5 2 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

【 0 0 7 5 】

図 2、図 3 では二次電池 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。あるいは、直列接続と並列接続を組合せてもよい。組み上がった電池パックをさらに直列または並列に接続することもできる。

20

【 0 0 7 6 】

また、図 2 及び図 3 に示した電池パックは組電池を一つ備えているが、実施形態に係る電池パックは複数の組電池を備えるものでもよい。複数の組電池は、直列接続、並列接続、又は直列接続と並列接続の組合せにより、電氣的に接続される。

【 0 0 7 7 】

また、電池パックの態様は用途により適宜変更される。本実施形態に係る電池パックは、大電流を取り出したときにサイクル性能が優れていることが要求される用途に好適に用いられる。具体的には、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、アシスト自転車、あるいは鉄道用車両（例えば電車）などの車両用電池、または定置用電池として用いられる。特に、定置用蓄電システム用の大型蓄電池や車両に搭載される車載用電池として好適に用いられる。

30

【 0 0 7 8 】

第 2 の実施形態に係る電池パックは、第 1 の実施形態に係る二次電池を備えている。従って、第 2 の実施形態に係る電池パックは、高容量、高エネルギーで、かつサイクル寿命性能に優れている。

【 0 0 7 9 】

（第 3 の実施形態）

第 3 の実施形態によると、車両が提供される。この車両は、第 2 の実施形態に係る電池パックを搭載している。

【 0 0 8 0 】

第 3 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。車両は、車両の運動エネルギーを回生エネルギーに変換する機構を含み得る。

40

【 0 0 8 1 】

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 0 8 2 】

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。

50

【 0 0 8 3 】

車両は、複数の電池パックを搭載してもよい。この場合、電池パックは、電氣的に直列に接続されてもよく、電氣的に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電氣的に接続されてもよい。

【 0 0 8 4 】

次に、第 3 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 0 8 5 】

図 4 は、第 3 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 0 8 6 】

図 4 に示す車両 7 1 は、車両本体と、第 2 の実施形態に係る電池パック 7 2 とを含んで 10
いる。図 4 に示す例では、車両 7 1 は、四輪の自動車である。

【 0 0 8 7 】

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 0 8 8 】

図 4 では、電池パック 7 2 が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例を図示している。上述したとおり、電池パック 7 2 は、例えば、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、車両の動力の回生エネルギーを回収することができる。 20

【 0 0 8 9 】

第 3 の実施形態に係る車両は、第 2 の実施形態に係る電池パックを搭載している。それ故、本実施形態によれば、高容量、高エネルギーで、かつサイクル寿命性能に優れた電池パックを具備した車両を提供することができる。

【 0 0 9 0 】

(第 4 の実施形態)

第 4 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 2 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 2 の実施形態に係る電池パックの代わりに、第 1 の実施形態に係る二次電池又は組電池を搭載していてもよい。 30

【 0 0 9 1 】

図 5 は、第 4 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である。図 5 は、第 2 の実施形態に係る電池パック 3 0 0 A、3 0 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 5 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 (E M S) 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 E M S 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。E M S 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。 40

【 0 0 9 2 】

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 3 0 0 A が搭載される。電池パック 3 0 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 3 0 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 3 0 0 A へ蓄電可能な電力に 50

変換できる。

【 0 0 9 3 】

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 3 0 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 0 9 4 】

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 3 0 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 3 0 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 2 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 2 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 2 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 3 0 0 B へ蓄電可能な電力に変換できる。

10

【 0 0 9 5 】

なお、電池パック 3 0 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。

20

【 0 0 9 6 】

第 4 の実施形態に係る定置用電源は、第 2 の実施形態に係る電池パックを具備している。それ故、本実施形態によれば、高容量、高エネルギーで、かつサイクル寿命性能に優れた電池パックを具備した定置用電源を提供することができる。

【実施例】

【 0 0 9 7 】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明するが、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものでない。

30

【 0 0 9 8 】

（実施例 1）

正極活物質の塩化第 2 銅（ CuCl_2 ）とアセチレンブラックと黒鉛とポリエチレンテレフタレートバインダ（ PTFE ）が重量比率で 8 0 : 1 0 : 5 : 5 となる正極活物質含有層を作製した。正極活物質含有層を、厚さ 1 5 μm の銅メッシュ製集電体に圧着した。圧着後の全体厚さは 4 1 0 μm で、正極活物質含有層の密度は 2 g / cm^3 であった。正極に接する非水電解質として、トリエチルスルホニウム塩である $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （以下、 $\text{S}222\text{TFSI}$ と称す）に $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ を 0 . 2 モル / kg と LiCl を 0 . 1 モル / kg 溶解した非水電解質を準備した。得られた非水電解質を正極活物質含有層中に正極活物質含有層における含有量が 4 0 重量 % となるように注入して正極を作製した。

40

【 0 0 9 9 】

正極表面のうち正極活物質含有層の表面、言い換えればセパレータに対向する正極表面に厚さ 1 5 μm で、多孔度が 6 0 % のセルロース製不織布の第 1 の多孔質層を設置し、上記と同じ組成のイオン液体を第 1 の多孔質層に含有させた。

【 0 1 0 0 】

負極については、厚さ 2 5 0 μm のリチウム金属箔を厚さ 1 0 μm の銅箔製集電体に圧着することにより負極を作製した。リチウム金属の容量は、正極容量の 4 倍量とした。負極のリチウム金属箔表面には厚さ 1 5 μm で多孔度が 6 0 % のセルロース製不織布の第 2 の多孔質層を設置した。非水電解質としてトリエチルスルホニウム塩の $\text{S}222\text{TFSI}$ に

50

LiTFSIを0.3モル/kg溶解したものを用意した。この非水電解質を第2の多孔質層に含有させた。

【0101】

正極と負極の間にセパレータとして、厚さ50μmの $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性の固体電解質板を設置した。これにより、正極中のイオン性液体と負極リチウム金属の接触が防止される。得られた電極群を厚さが0.1mmのステンレスラミネートフィルムからなる容器に収納し、前述した図1示す構造を有する薄形の二次電池（サイズ：1×105×105mm：容量2.1Ah、平均電圧2.8V、体積エネルギー密度533Wh/l）を作製した。

【0102】

（実施例2-7, 10-20）

正極活物質、正極のイオン液体、正極のイオン液体におけるリチウム塩濃度（mol/kg）、正極のイオン液体における塩化物濃度（mol/kg）、セパレータの種類、負極を下記表1に示すように設定すること以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。表1におけるリチウム塩、塩化物の欄の括弧内の数値は濃度（mol/kg）を示している。

【0103】

実施例10の複合膜は、以下の方法で作製された。N₂吸着によるBET法による比表面積が50m²/gで一次粒子の平均サイズ（直径）が0.1μmの $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粒子、ポリエチレンオキシド（PEO）、LiTFSIを重量比1：1：1となるように混合して複合化させた。得られた組成物を正極の正極活物質含有層と負極の負極活物質含有層の表面に塗布して60で24時間熱処理することにより、複合膜を形成した。複合膜中のリチウムイオン伝導性の無機固体電解質の含有量は33.3重量%であった。また、複合膜中のリチウム塩の含有量は33.3重量%であった。複合膜の厚さは50μmであった。

【0104】

実施例11の負極として、LiAl合金（合金中のAl含有量が50重量%）からなる厚さが50μmの箔を、厚さ10μmの銅箔製集電体に圧着することにより負極を作製した。

【0105】

実施例20の負極は、以下の方法で作製された。黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを重量比90：10となるように混合し、得られた混合物を有機溶媒（N-メチルピロリドン）の存在下で混練してスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さが15μmの銅箔に塗布して乾燥し、プレスすることにより、負極を得た。得られた負極に、初回放電前にリチウムを吸蔵させた。

（実施例8）

正極に接する非水電解質を以下の方法で調製した。トリメチルプロピルアンモニウムカチオンと $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ アニオンからなるTMPATFSIで表されるイオン液体に、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ が0.2モル/kgとLiClが0.1モル/kg溶解された非水電解質を準備した。得られた非水電解質を正極活物質含有層中に正極活物質含有層における含有量が40重量%となるように注入して正極を作製した。

【0106】

負極に接する非水電解質を以下の方法で調製した。TMPATFSIで表されるイオン液体にLiTFSIが0.3モル/kg溶解された非水電解質を用意した。この非水電解質を第2の多孔質層に含有させた。

【0107】

正極と負極の非水電解質を、上記のように変更すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄形の二次電池を作製した。

（実施例9）

正極に接する非水電解質を以下の方法で調製した。1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンと $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ アニオンからなるMEITFSIで表されるイオン液

10

20

30

40

50

体に、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ が 0.2 mol/kg と LiCl が 0.1 mol/kg 溶解された非水電解質を準備した。得られた非水電解質を正極活物質含有層中に正極活物質含有層における含有量が $40 \text{ 重量\%}$ となるように注入して正極を作製した。

【0108】

負極に接する非水電解質を以下の方法で調製した。 MEITFSI で表されるイオン液体に LiTFSI が 0.3 mol/kg 溶解された非水電解質を用意した。この非水電解質を第2の多孔質層に含有させた。

【0109】

正極と負極の非水電解質を、上記のように変更すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄形の二次電池を作製した。

10

(比較例1)

厚さ $250 \mu\text{m}$ のリチウム金属箔からなるアノードと、 $30 \text{ 重量\%}$ の CuCl_2 水溶液からなる水系カソードが、厚さ $50 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性の固体電解質板で分離された構造の Swagelok-type cell を用意した。

(比較例2)

水系カソードとして、 $30 \text{ 重量\%}$ の FeCl_2 水溶液を用いること以外は、比較例1と同様にして Swagelok-type cell を用意した。

(比較例3)

水系カソードとして、 $30 \text{ 重量\%}$ の NiCl_2 水溶液を用いること以外は、比較例1と同様にして Swagelok-type cell を用意した。

20

(比較例4)

正極活物質に LiFePO_4 を用いた。正極活物質 $90 \text{ 重量\%}$ に対し、導電剤としてアセチレンブラックを $5 \text{ 重量\%}$ 、結着剤として $5 \text{ 重量\%}$ の PVdF をそれぞれ配合した。これらを n -メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散してスラリーを調製した後、スラリーを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔 (純度 99%) の両面に塗布し、乾燥し、プレス工程を経て、片面当りの正極活物質含有層の厚さが $38 \mu\text{m}$ 、電極密度 2.0 g/cm^3 の正極を作製した。

【0110】

実施例1で説明したのと同様にして負極を作製した。

【0111】

30

厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレン (PE) 製多孔質フィルムからなるセパレータを正極と負極の間に配置して電極群を作製した。この電極群を厚さが 0.1 mm のステンレスラミネートフィルムからなる容器に収納した。

【0112】

有機溶媒として、プロピレンカーボネート (PC) にリチウム塩としての六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L 溶解することにより液状の有機電解質 (非水電解液) を調製した。この非水電解質を容器内の電極群に注液し、二次電池を作製した。

(比較例5)

実施例1で説明したのと同様にして正極と負極を作製した。正極と負極の間に、厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリエチレン (PE) 製多孔質フィルムからなるセパレータを配置して電極群を作製した。この電極群を厚さが 0.1 mm のステンレスラミネートフィルムからなる容器に収納した。

40

【0113】

有機溶媒として、メチルジフロロアセテートにリチウム塩としての六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L 溶解することにより液状の有機電解質 (非水電解液) を調製した。この非水電解質を容器内の電極群に注液し、二次電池を作製した。

(比較例6)

正極及び負極の非水電解質として、プロピレンカーボネート (PC) にリチウム塩としての六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 mol/L 溶解することにより調製した液状の有機電解質を用いた。これ以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

50

(比較例 7)

正極の非水電解質に LiCl を添加しなかった。また、セパレータとして、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性の固体電解質板を用意した。これら以外は、実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。

(比較例 8)

正極活物質に LiFePO_4 を用いた。正極活物質 90 重量% に対し、導電剤としてアセチレンブラックを 5 重量%、結着剤として 5 重量% の PVdF をそれぞれ配合した。これらを n -メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散してスラリーを調製した後、スラリーを厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔 (純度 99%) の両面に塗布し、乾燥し、プレス工程を経て、片面当りの正極活物質含有層の厚さが $38\text{ }\mu\text{m}$ 、電極密度 2.0 g/cm^3 の正極を作製した。

10

【0114】

実施例 1 で説明したのと同様にして負極を作製した。

【0115】

厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン (PE) 製多孔質フィルムからなるセパレータを正極と負極の間に配置して電極群を作製した。この電極群を厚さが 0.1 mm のステンレスラミネートフィルムからなる容器に収納した。

【0116】

非水電解質として、 $\text{S}_{222}\text{TFSI}$ に LiTFSI を 0.2 mol/kg 溶解したものを用意した。この非水電解質を容器内の電極群に注液し、二次電池を作製した。

20

(比較例 9)

厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔からなるアノードと、30 重量% の CoCl_2 水溶液からなる水系カソードが、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性の固体電解質板で分離された構造の Swagelok-type cell を用意した。

(比較例 10)

特許文献 1 のカラム 7 の 39 ~ 65 行目の記載に従い、 AlCl_3 を 65 モル% と、1, 2-ジメチル-4-フルオロピラゾリウムクロライド (DMFP) を 35 モル% 混合した熔融塩に、正極として $\text{SCl}_3\text{AlCl}_4$ を溶解させた。これに Li 金属からなる負極を、ガラスフィルターからなるセパレータにより正極と負極が隔てられるように配置し、リチウム電池を作成した。

30

【0117】

得られた実施例及び比較例の電池について、 30°C で 100 mA の定電流で 3.6 V まで 10 時間で充電した後、 1.5 V まで 100 mA で放電した時の放電容量 (Ah) と平均電圧 (V) とエネルギー (Wh) を測定した。高温充放電サイクル試験として 60°C で 200 mA の定電流で 3.6 V まで 10 時間で充電した後、 1.5 V まで 200 mA で放電を繰り返し、容量維持率が 80% となったサイクル数を 60 サイクル寿命回数として求めた。これらの測定結果を下記表 3, 4 に示す。

【0118】

40

【表 1】

表 1	正極活物質	正極のイオン液体	リチウム塩濃度 (mol/kg)	塩化物濃度 (mol/kg)	セパレータ	負極
実施例 1	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 2	NiCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 3	CoCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 4	SnCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 5	ZnCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 6	CuF ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 7	FeF ₃	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 8	CuCl ₂	TMPATFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 9	CuCl ₂	MEITFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 10	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	PEO/Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃ / LiTFSI 複合膜	Li
実施例 11	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li-Al 合金
実施例 12	CuCl ₂	S222TFSI	LiPF ₆ (0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 13	CuCl ₂	S222TFSI	LiBF ₄ (0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 14	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.4)	LiCl(0.05)	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Li
実施例 15	FeCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.2)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 16	CuCl ₂	S222TFSI	LiFSI(0.5)	LiCl(0.05)	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 17	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.1)	LiCl(0.3)	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 18	CuCl ₂	S222TFSI	LiFTFSI(1)	LiCl(0.05)	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
実施例 19	NiCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Li
実施例 20	CoCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	LiCl(0.1)	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li-黒鉛

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2	正極活物質	電解液	リチウム塩 (mol/kg)	塩化物 (mol/kg)	セパレータ	負極
比較例 1	CuCl ₂	CuCl ₂ 水溶液 (30 重量%)	—	—	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 2	FeCl ₂	FeCl ₂ 水溶液 (30 重量%)	—	—	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 3	NiCl ₂	NiCl ₂ 水溶液 (30 重量%)	—	—	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 4	LiFePO ₄	—	—	—	PEセパレータ/1 M LiPF ₆ -7°ロレンカーボネート	Li
比較例 5	CuCl ₂	—	—	—	PEセパレータ/1 M LiPF ₆ -メチレンジフルオロセテート	Li
比較例 6	CuCl ₂	1 M LiPF ₆ -7°ロレンカーボネート	—	—	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 7	CuCl ₂	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	—	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 8	LiFePO ₄	S222TFSI	LiTFSI(0.2)	—	PEセパレータ	Li
比較例 9	CoCl ₂	CoCl ₂ 水溶液 (30 重量%)	—	—	Li _{1.4} Al _{0.4} Ge _{0.2} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	Li
比較例 10	SCI ₃ AlCl ₄	AlCl ₃ /DMFP(65/35 モル%)		ガラスフィルムター		Li

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3	放電容量 (Ah)	平均電圧 (V)	エネルギー (Wh)	60℃サイクル寿命回数
実施例 1	2. 1	2. 8	5. 88	800
実施例 2	1. 8	2. 5	4. 5	700
実施例 3	1. 9	2. 5	4. 75	600
実施例 4	1. 7	2. 4	4. 08	700
実施例 5	2. 2	1. 9	4. 18	500
実施例 6	1. 8	2. 8	5. 04	350
実施例 7	1. 8	2. 4	4. 32	600
実施例 8	2. 1	2. 8	5. 88	400
実施例 9	1. 5	2. 6	3. 9	350
実施例 10	2. 0	2. 7	5. 4	500
実施例 11	1. 5	2. 5	3. 75	800
実施例 12	1. 8	2. 6	4. 68	600
実施例 13	1. 7	2. 6	4. 42	500
実施例 14	2. 2	2. 85	6. 27	800
実施例 15	2. 2	2. 9	6. 38	500
実施例 16	2. 2	2. 9	6. 28	850
実施例 17	1. 9	2. 6	4. 94	400
実施例 18	2. 3	2. 9	6. 67	900
実施例 19	2. 1	2. 9	6. 09	500
実施例 20	1. 3	2. 7	3. 51	1000

【 0 1 2 1 】

【表 4】

表 4	放電容量 (Ah)	平均電圧 (V)	エネルギー (Wh)	60℃サイクル寿命回数
比較例 1	1. 0	2. 4	2. 4	0
比較例 2	0. 8	1. 8	1. 44	0
比較例 3	1. 2	2. 0	2. 2	100
比較例 4	1. 0	3. 3	3. 2	150
比較例 5	1. 2	2. 4	2. 88	10
比較例 6	0. 5	2. 5	1. 25	50
比較例 7	1. 0	2. 6	2. 6	200
比較例 8	1. 0	3. 2	3. 2	100
比較例 9	1. 0	2. 5	2. 5	200
比較例 10	1. 5	2. 0	3. 0	0

【 0 1 2 2 】

表 1 ～ 表 4 から明らかなように、実施例 1 ～ 20 の二次電池は、比較例 1 ～ 10 に比べ、放電容量、エネルギー、高温サイクル寿命性能に優れる。

【 0 1 2 3 】

比較例 1 ～ 3，9 は、金属塩化物の水溶液をカソードに用いる二次電池であり、非特許文献 1 に記載の二次電池に相当する。比較例 1，2 の二次電池は充電できなかったため、充放電サイクル試験を実施できなかった。よって、60 サイクル寿命がゼロであった。比較例 3，9 の二次電池は、充電できたものの、放電中に水素が発生した。

【 0 1 2 4 】

比較例 4，5 の比較により、多孔質セパレータと有機電解液を備えた二次電池において、正極活物質としてリチウム金属酸化物の代わりに金属ハロゲン化物を用いると、60 サイクル寿命がさらに短くなった。これは、金属ハロゲン化物の金属イオンが溶解して多孔質セパレータを通過して負極表面に析出し、急激な容量低下と抵抗上昇を生じたためである。

【 0 1 2 5 】

比較例 6 の結果から、正極活物質に金属ハロゲン化物を用いる場合に有機電解液を用いると、放電容量と 60 サイクル寿命が著しく低下することがわかる。

【 0 1 2 6 】

比較例 7 の結果から、正極の非水電解質に塩素イオンが含まれていないと、放電容量と 60 サイクル寿命が著しく低下することがわかる。

【0127】

比較例 8 の結果から、正極活物質にリチウム金属酸化物を用い、かつ多孔質なセパレータを用いる二次電池において、電解液としてイオン液体を用いると、放電容量と 60 サイクル寿命に劣ることがわかる。

【0128】

比較例 10 は、特許文献 1 に記載のリチウム電池に相当するものである。比較例 10 のリチウム電池は、S の還元反応により放電反応が生じるものである。この電池では、正極活物質に含まれる S の放電生成物が溶出してリチウムと反応して硫化リチウムが生成する。この生成反応により自己放電が進む。また、この反応は不可逆で、さらに生成した硫化リチウムにより電池抵抗が増加する。これらの結果、比較例 10 のリチウム電池は、充放電サイクル寿命が短い。

10

【0129】

実施例 1 ~ 7 の比較により、正極活物質に塩化銅を用いた場合に優れた高温サイクル寿命が得られることがわかる。

【0130】

実施例 1 , 8 , 9 の比較により、正極と接するイオン液体としてスルホニウム塩を用いることで、優れた高温サイクル寿命が得られることがわかる。

【0131】

実施例 1 と実施例 11 の比較により、負極に Li 金属を用いる実施例 1 の二次電池の放電容量とエネルギーが、負極に Li 合金を用いる実施例 11 の二次電池に比して優れていることがわかる。実施例 3 と実施例 20 の比較により、負極に Li 金属を用いる実施例 3 の二次電池の放電容量とエネルギーが、負極にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料を用いる実施例 20 の二次電池に比して優れていることがわかる。これらの結果から、高い放電容量とエネルギーを得るには、負極に Li 金属を用いることが望ましいことがわかる。

20

【0132】

実施例 1 , 12 , 13 の比較により、正極と接するイオン液体に混合させるリチウム塩として LiTFSI を用いる実施例 1 の二次電池の放電容量、エネルギー、高温サイクル寿命性能が、実施例 12 , 13 に比して優れていることがわかる。よって、リチウム塩には、LiTFSI、LiFSI あるいは LiFTFSI のうちの 1 種または 2 種以上が望ましい。

30

【0133】

実施例 2 と 19 の結果から、高温充放電サイクル性能には、リチウムイオン伝導性の固体電解質として NASICON 型固体電解質を用いる実施例 2 が有利であり、放電容量とエネルギーには、ガーネット型固体電解質を用いる実施例 19 が有利であることがわかる。

【0134】

上述の少なくとも一つの実施形態又は実施例の二次電池によれば、銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の金属元素を含むハロゲン化合物を正極活物質として含む正極と、塩素イオンを含有する非水電解質とを含むため、エネルギー密度とサイクル寿命性能を向上することができる。また、該二次電池は、過充電性能と過放電性能にも優れている。

40

【0135】

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。

[1] 銅、鉄、ニッケル、コバルト、スズ及び亜鉛からなる群から選ばれる一種以上の

50

金属元素を含むハロゲン化物を正極活物質として含む正極と、

リチウム金属、リチウム合金及びLi吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる一種以上を負極活物質として含む負極と、

塩素イオンを含有するイオン液体を含む非水電解質と、

前記正極と前記負極の間に配置され、リチウムイオン伝導性を有するセパレータとを含む、二次電池。

[2] 前記リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオン伝導性の固体電解質を含む、[1] 記載の二次電池。

[3] 前記リチウムイオン伝導性を有するセパレータは、リチウムイオンを選択的に透過させる、[1] または [2] に記載の二次電池。

[4] 前記ハロゲン化物のハロゲンイオンは、フッ素イオン及び塩素イオンからなる群から選ばれる一種以上のイオンである、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[5] 前記塩素イオンを含有するイオン液体は、スルホニウム塩、イミダゾリウム塩、四級アンモニウム塩及びリチウム塩からなる群から選ばれる一種以上と、塩素イオンとを含む、[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[6] 前記塩素イオンを含有するイオン液体は、トリアルキルスルホニウムカチオン、アルキルイミダゾリウムカチオン、四級アンモニウムカチオン及びリチウムイオンからなる群から選ばれる一種以上のカチオンと、 $[N(CF_3SO_2)_2]^+$ 、 $[N(FSO_2)_2]^+$ 、 $[N(FSO_2)(CF_3SO_2)]^+$ 、 PF_6^- および BF_4^- から選ばれる一種以上のアニオンと、塩素イオンとを含む、[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[7] 前記負極と前記リチウムイオン伝導性を有するセパレータとの間に位置し、リチウムイオンを含有する非水電解質をさらに含む、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[8] [1] ~ [7] の何れか 1 項に記載の二次電池を具備した電池パック。

[9] 通電用の外部端子と、保護回路とを更に含む [8] に記載の電池パック。

[10] 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。

[11] [8] ~ [10] の何れか 1 項に記載の電池パックを具備する車両。

[12] [8] ~ [10] の何れか 1 項に記載の電池パックを具備する定置用電源。

【符号の説明】

【 0 1 3 6 】

1 ... 外装部材、2 ... 正極活物質含有層、7 ... 正極集電体、3 ... 負極活物質含有層、4 ... 第 1 の多孔質層、8 ... 負極集電体、5 ... リチウムイオン伝導性のセパレータ、6 ... 第 2 の多孔質層、9 a , 9 b ... 絶縁部材、10 ... 正極端子、11 ... 負極端子、20 ... 第 1 方向、21 ... 正極空間、22 ... 負極空間、50 ... 電池パック、51 ... 二次電池、52 ... 粘着テープ、53 ... 組電池、54 ... プリント配線基板、55 ... サーマスタ、56 ... 保護回路、57 ... 外部端子、58 ... 正極側リード、59 ... 正極側コネクタ、60 ... 負極側リード、61 ... 負極側コネクタ、62 ... 配線、63 ... 配線、64 a ... プラス側配線、64 b ... マイナス側配線、65 ... 配線、66 ... 保護シート、67 ... 収容容器、68 ... 蓋、71 ... 車両、72 ... 電池パック、110 ... システム、111 ... 発電所、112 ... 定置用電源、113 ... 需要家側電力系統、115 ... エネルギー管理システム (EMS)、116 ... 電力網、117 ... 通信網、118 ... 電力変換装置、121 ... 需要家側 EMS、122 ... 電力変換装置、123 ... 定置用電源、300 A ... 電池パック、300 B ... 電池パック。

10

20

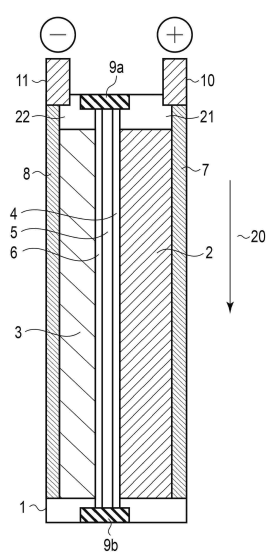
30

40

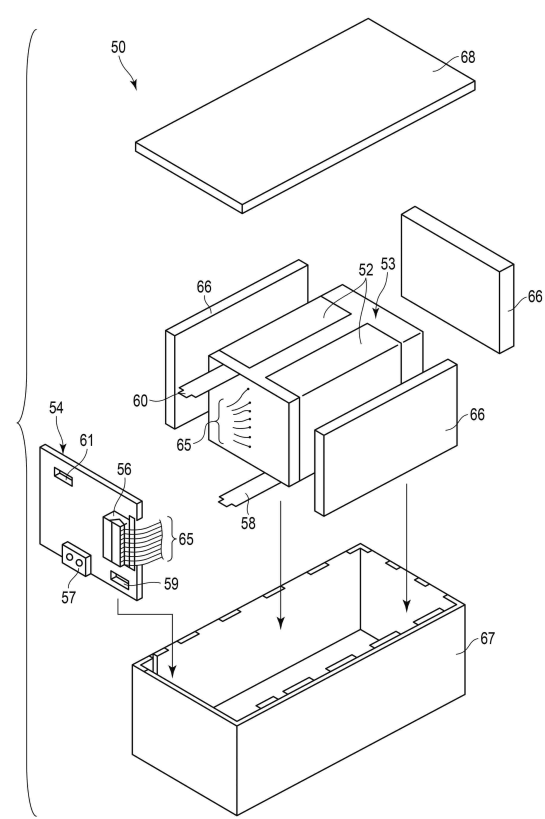
50

【図面】

【図 1】



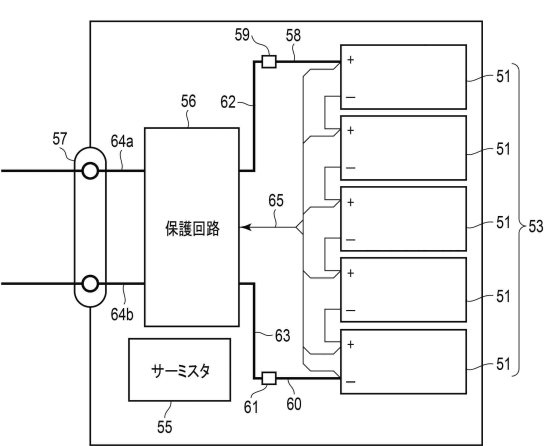
【図 2】



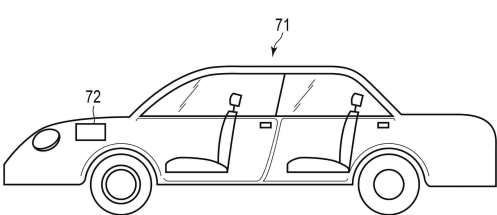
10

20

【図 3】



【図 4】

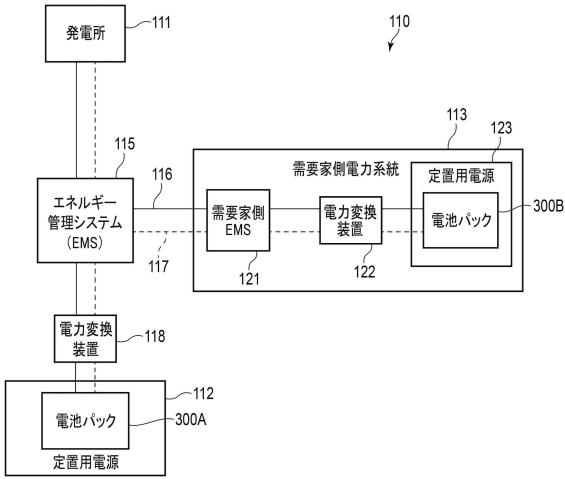


30

40

50

【図 5】



10

20

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 10/0562(2010.01)H 0 1 M 10/0562
- (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 5 / 0 0 1 8 0 3 (W O , A 1)

特開 2 0 2 0 - 0 4 7 4 1 9 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 5 9 3 6 6 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 5 9 3 7 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 - 0 5 8 7

H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2