

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6386121号  
(P6386121)

(45) 発行日 平成30年9月5日 (2018.9.5)

(24) 登録日 平成30年8月17日 (2018.8.17)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/02 (2006.01)

HO 1 M 10/36 (2010.01)

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/02 A

HO 1 M 10/36 A

HO 1 M 4/66 A

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2017-51514 (P2017-51514)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成29年3月16日 (2017.3.16)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2017-174810 (P2017-174810A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成29年9月28日 (2017.9.28)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成29年8月31日 (2017.8.31)		弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	特願2016-52688 (P2016-52688)	(74) 代理人	100103034
(32) 優先日	平成28年3月16日 (2016.3.16)		弁理士 野河 信久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
早期審査対象出願		(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	100189913
			弁理士 鵜飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池、電池パック、車両、及び定置用電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、  
亜鉛元素を含む負極集電体と、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んでおり前記負極集電体上に配置されている負極層とを含む負極と、  
水系溶媒と電解質とを含む電解液と  
を具備し、  
前記負極集電体は少なくとも表面領域の一部において、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含んでおり、0.8 nm以上1 μm以下の厚さを有する酸化型亜鉛含有領域をさらに含み、  
前記負極は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含んでおり、0.01 μm以上0.5 μm以下の厚さを有する第2の亜鉛含有被覆層をさらに含む二次電池。

【請求項 2】

前記負極集電体は少なくとも表面領域の一部において、前記負極集電体の表面から深さ方向に0.1 μm以上までの深さ領域に30 atom%以上の割合で亜鉛元素を含む請求項1に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記負極集電体は、30 atom%以上の割合で亜鉛元素を含んだ箔を含む請求項2に

記載の二次電池。

【請求項 4】

前記負極集電体は、Al、Fe、Cu、Ni、およびTiから選択される少なくとも1種の金属を含む基板と、30atom%以上の割合で亜鉛元素を含んでおり、0.1μm以上10μm以下の厚さを有しており、前記基板の表面の少なくとも一部に配置された第1の亜鉛含有被覆層とを含む請求項2に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記負極集電体は、Ga、In、Bi、Tl、Sn、Pb、Ti、およびAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む請求項3に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記第1の亜鉛含有被覆層は、Ga、In、Bi、Tl、Sn、Pb、Ti、およびAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む請求項4に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記基板は、Alを含む請求項4又は6に記載の二次電池。

【請求項 8】

前記負極集電体は、Alを含む請求項5に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記第2の亜鉛含有被覆層は、亜鉛酸化物、及び亜鉛水酸化物からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1乃至8の何れか1項に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質は負極活物質粒子を含み、前記第2の亜鉛含有被覆層が前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に配置されている請求項1乃至9の何れか1項に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記電解液のpH値が3以上13以下である請求項1乃至10の何れか1項に記載の二次電池。

【請求項 12】

請求項1乃至11の何れか1項に記載の二次電池を具備する電池パック。

【請求項 13】

通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む請求項12に記載の電池パック。

【請求項 14】

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12又は13に記載の電池パック。

【請求項 15】

請求項12乃至14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 16】

前記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む、請求項15に記載の車両。

【請求項 17】

請求項12乃至14の何れか1項に記載の電池パックを含む定置用電池。

【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、及び車両に関する。

【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、特にリチウム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、電気自動車用など大型の物まで多

10

20

30

40

50

岐にわたる。これらのリチウム二次電池の電解液には、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液は、水溶液電解液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、非水系のリチウム二次電池では、2 V ~ 4 . 5 V の高い起電力を実現することができる。

#### 【 0 0 0 3 】

一方で、有機溶媒の多くは可燃性物質であり、リチウム二次電池の安全性は、水溶液を用いた二次電池に比べて原理的に劣りやすい。有機溶媒系の電解液を用いたリチウム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、非水系のリチウム二次電池は、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、有機溶媒系の電解液は導電性が劣るので、非水系のリチウム二次電池の内部抵抗が高くなりやすい。このような課題は、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、大きな欠点となっている。

10

#### 【 0 0 0 4 】

これらの課題を解決させるために、電解液の水溶液化の検討がなされている。水溶液電解液では、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ニ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、水溶媒の電気分解を回避できる。これらの組み合わせでは、1 ~ 1 . 5 V 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。

20

#### 【 0 0 0 5 】

正極活物質にリチウムマンガニ酸化物、負極活物質として  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  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 . 7 V 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、水溶液電解液においては、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 . 5 V (  $v_s . \text{Li} / \text{Li}^+$  ) であるため、水溶液電解液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、満足な充放電が不可能であった。

30

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 1 2 7 8 4 8 号公報

#### 【 非特許文献 】

#### 【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Journal of The Electrochemical Society, 158 (12) A1490-A1497 (2011)

40

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 8 】

発明は、高いエネルギー密度を有し、充放電効率および寿命性能に優れ、且つ安全性の高い二次電池、この二次電池を具備する電池パック、及びこの電池パックを搭載する車両を提供することを目的とする。

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 9 】

実施形態によると、二次電池が提供される。二次電池は正極と負極と電解液とを具備する。負極は、亜鉛元素を含む負極集電体と、負極集電体上に配置されている負極層とを含

50

む。負極層は、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。電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。負極集電体は、少なくとも表面領域の一部において、酸化型亜鉛含有領域をさらに含む。酸化型亜鉛含有領域は、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合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。酸化型亜鉛含有領域は、 $0.8\text{ nm}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する。負極は、第2の亜鉛含有被覆層をさらに含む。第2の亜鉛含有被覆層は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む。第2の亜鉛含有被覆層は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する。

【0010】

10

別の実施形態によると、電池パックが提供される。電池パックは、実施形態に係る二次電池を具備する。

【0011】

さらに別の実施形態によると、車両が提供される。車両には、実施形態に係る電池パックが搭載されている。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態の二次電池の部分切欠断面図。

【図2】図1の電池についての側面図。

【図3】実施形態の二次電池を示す部分切欠斜視図。

20

【図4】図3のA部の拡大断面図。

【図5】実施形態の組電池の一例を示す斜視図。

【図6】実施形態の電池パックの一例を示す斜視図。

【図7】実施形態の電池パックの他の例の分解斜視図。

【図8】図7の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図9】実施形態に係る一例の車両を概略的に示す断面図。

【図10】実施形態に係る他の例の車両を概略的に示した図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、実施形態について、図面を参照しながら説明する。

30

【0014】

(第1の実施形態)

実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と負極と電解液とを具備する。負極は、亜鉛元素を含む負極集電体と、負極集電体上に配置されている負極層とを含む。負極層は、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。電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。

【0015】

リチウム二次電池は、セパレータおよび正極と負極と電解液とを収容する容器をさらに含むことができる。

40

【0016】

以下、負極、正極、電解液、セパレータ、および容器を詳述する。

【0017】

1) 負極

負極は、亜鉛元素を含む負極集電体と、負極集電体上に配置されている負極層とを含む。負極層は、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層が配置されていてもよい。

【0018】

負極層は、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

50

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1 V以上2 V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、リチウム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。

#### 【0019】

一方で、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への充放電反応が成立する電位付近では、水系溶媒の電気分解による水素発生が起こりやすい。そのため、何ら対策を講じずにこのような酸化物を負極活物質として用い、水系溶媒を含む電解液を併せて使用した場合には、充放電時の水素発生が問題となる。ことさら、導電性の高い集電体上での電気分解が起こりやすく、発生した水素の泡により集電体から活物質が容易に剥離される。その結果、活物質への連続した充放電反応が成立しにくく、負極の動作が安定しない。

#### 【0020】

実施形態に係る負極は、亜鉛元素を含んだ負極集電体を含む。ここで、負極集電体に含まれる亜鉛元素の形態は、単体の亜鉛（金属亜鉛）、亜鉛を含有する化合物、及び亜鉛合金を含む。このような負極を備えたリチウム二次電池では、上記のような負極活物質と電解液とを組み合わせた場合でも水素発生が抑制され、安定的に作動させることができる。

#### 【0021】

亜鉛は、交換電流密度が小さいため、高い水素発生過電圧を有する。そのため、亜鉛を含んだ負極集電体での水素発生が起こりにくい。このことから、水系の電解液を含むリチウム二次電池にこのような負極集電体を含んだ負極を用いた場合に、集電体からの活物質の剥離を抑制できる。その結果、リチウム電位基準にて1.5 V ( $v.s. Li / Li^+$ ) 付近においても、水系溶媒中でのチタン酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウムチタン複合酸化物への充放電が可能となる。また亜鉛は、安価な金属である点においても好ましい。

#### 【0022】

負極集電体の少なくとも表面領域の一部において、負極集電体の表面から深さ方向に0.1  $\mu m$ 以上までの深さ領域に30 at om %以上の割合で亜鉛元素が含まれていることが好ましい。ここで、負極集電体の表面領域とは、例えば負極集電体が負極層と対向している面を示す。或いは、負極集電体の表面領域とは、例えば負極集電体と電解液とが接している部分を示す。負極集電体の表面から深さ方向への深さ領域とは、例えば負極集電体の表層を含む部分を示す。具体的には、0.1  $\mu m$ までの深さ領域とは、例えば集電体の表層0.1  $\mu m$ の部分を示す。

#### 【0023】

負極活物質としてのチタン酸化物、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を水系溶媒中で安定に動作させるためには、負極集電体の表面領域のうち、電解液と接触している領域において、表面から深さ方向に0.1  $\mu m$ 以上までの深さ領域に30 at om %以上の割合で亜鉛元素が含まれていることが好ましい。リチウム二次電池内で負極を含む電極群が電解液に含浸される場合がある。このような場合は、負極集電体の全表面と電解液とが接触し得る。そのため、例えば負極集電体の表面領域の全体に亘って、負極集電体の表面から深さ方向に0.1  $\mu m$ 以上までの深さ領域に30 at om %以上の割合で亜鉛元素が含まれていることが好ましい。このように構成されている負極では、負極集電体からの負極活物質の剥離が抑制される。

#### 【0024】

負極集電体の全体積に亘って、30 at om %以上の割合で亜鉛元素が含まれていることがさらに好ましい。このような集電体は、例えば30 at om %以上の割合で亜鉛元素が含まれている箔を含む。

#### 【0025】

上記した亜鉛元素が含まれている箔とは、例えば亜鉛の金属箔や亜鉛合金箔を含む。ま

10

20

30

40

50

た、このような箔は、亜鉛以外に例えば後述する元素Aを1種または2種以上含み得る。

【0026】

負極集電体の表面領域における亜鉛元素の含有割合が30atom%以上である部分について、表面から深さ方向への範囲、つまり上記割合で亜鉛元素を含有する表層部分の厚さが0.1μm未満である場合は、水素発生を抑制する効果が十分得られない可能性がある。一方で、集電体の表層部分に含まれている亜鉛元素の割合が30atom%未満である場合も、水素発生を抑制する効果が十分得られない可能性がある。

【0027】

また、負極集電体は、亜鉛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配置された第1の亜鉛含有被覆層を含むことで、水素発生を抑制できる。第1の亜鉛含有被覆層は、負極層と接するように配置されていることが望ましい。例えば基板に亜鉛メッキを施して、基板の表面に第1の亜鉛含有被覆層を配置することができる。または、基板の表面に亜鉛を含む合金を用いたメッキ処理を施すことができる。なお、第1の亜鉛含有被覆層が、上述した負極集電体における亜鉛元素の含有割合が30atom%以上である表層部分であり得る。

10

【0028】

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。

20

【0029】

第1の亜鉛含有被覆層は、30atom%以上の割合で亜鉛元素を含んでいることが好ましい。亜鉛元素の含有量が30atom%未満である場合は、水素発生を抑制する効果を十分に得られない可能性がある。

【0030】

また、第1の亜鉛含有被覆層は、0.1μm以上10μm以下の厚さを有することが好ましい。厚さが0.1μm未満である場合は、水素発生を抑制する効果を十分に得られない可能性がある。厚さが10μmを超えると、第1の亜鉛含有被覆層と基板との密着性が低下する恐れがある。第1の亜鉛含有被覆層の厚さが0.2μm以上5μm以下であることがより好ましい。また、基板の表面全体が第1の亜鉛含有被覆層により被覆されていることが好ましい。

30

【0031】

集電体は、亜鉛以外の元素Aを含んでいてもよい。異種元素として、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A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良く、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。上記元素のなかでも、Pb、Ti、Alがより好ましい。

40

【0032】

集電体におけるこれらの元素Aの含有量は、70atom%以下であることが好ましい。含有量が70atom%を超えると、集電体重量が重くなり、またエネルギー密度が低下し得る。さらには、水素発生を抑制する効果を発揮できなくなる恐れがある。含有量が40atom%以下であることがより好ましい。

【0033】

集電体が第1の亜鉛含有被覆層を含んでいる場合は、上記元素(元素A)が第1の亜鉛含有被覆層に含まれていることが望ましい。この場合は、エネルギー密度が低下する恐れがあるため、第1の亜鉛含有被覆層における元素Aの含有量が70atom%以下である

50

ことが好ましい。また、含有量が40 atom %以下であることがより好ましい。

【0034】

集電体は、亜鉛酸化物および亜鉛水酸化物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。これら亜鉛酸化物、および/または亜鉛水酸化物、および/または塩基性炭酸亜鉛化合物は、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、亜鉛酸化物の例としてはZnO、亜鉛水酸化物の例としてはZn(OH)<sub>2</sub>、塩基性炭酸亜鉛化合物の例としては2ZnCO<sub>3</sub>・3Zn(OH)<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0035】

このように、集電体の表層部分に亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛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効果が増加する。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する。

10

【0036】

これらの化合物が含まれている領域の深さ方向への範囲が集電体表面から5 nm未満である場合は、上記した効果が十分に得られない可能性がある。深さ方向への範囲が1 μmを超える場合は、集電体と活物質との接触抵抗が大きくなり、その結果電池の内部抵抗が大きくなる恐れがある。亜鉛酸化物、および/または亜鉛水酸化物、および/または塩基性炭酸亜鉛化合物が含まれている領域の深さ方向への範囲が、集電体の表面から10 nm以上50 nm以下までの範囲であることがより好ましい。ここで、例えば後述する方法によって上記化合物を検出できた場合に、これらの化合物が測定対象の領域（表面領域および深さ領域）に存在すると判断できる。

20

【0037】

亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物における亜鉛原子は、酸化状態にある。そのため、ここでは集電体において亜鉛酸化物および/または亜鉛水酸化物、および/または塩基性炭酸亜鉛化合物が含まれている表層部分を便宜上酸化型亜鉛含有領域と呼ぶ。言い換えると、集電体は、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含んだ酸化型亜鉛含有領域を含むことができる。集電体の表面の少なくとも一部に酸化型亜鉛含有領域を含むことで、水素発生を抑制する効果が増加し、集電体と活物質との密着性が向上する。

30

【0038】

酸化型亜鉛含有領域の集電体表面からの深さ方向への範囲を酸化型亜鉛含有領域の厚さと定義した場合、この厚さが5 nm以上1 μm以下であることが好ましい。厚さが5 nm未満である場合は、上記効果が十分に得られない可能性がある。厚さが1 μmを超えると、集電体と活物質との接触抵抗が大きくなり、その結果電池の内部抵抗が大きくなる恐れがある。酸化型亜鉛含有領域の厚さが10 nm以上50 nm以下であることがより好ましい。ここで、例えば集電体表面から5 nm以上1 μm以下の深さ領域において、後述する検出方法によって亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を検出することができた場合に、その表面領域において厚さが5 nm以上1 μm以下である酸化型亜鉛含有領域が存在すると判断できる。

40

【0039】

酸化型亜鉛含有領域は、例えば集電体に対し亜鉛元素を蒸着させ、大気中で酸化させることで形成することができる。或いは、集電体を含んだ電池を充電することで、電解液中に溶出した亜鉛含有化合物を集電体表面に析出させることで形成することができる。電池充電により酸化型亜鉛含有領域を形成する場合は、集電体の組成、またはリチウム二次電池の製造条件を変更することでその厚さおよび被覆範囲を調整することができる。ここで、調整することのできる製造条件は、例えば電池に電解液を注液してから初回充電に供するまでの待機時間および待機温度、充電の際の充電電流値などを含み、これら条件の詳細は後述する。

【0040】

50

負極は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも１種の金属、合金、または化合物を含んだ第２の亜鉛含有被覆層をさらに含むことができる。この第２の亜鉛含有被覆層は、負極層の表面の少なくとも一部、例えば負極の最外層に配置されていてもよい。或いは、負極層に含まれている活物質が粒子状の場合、第２の亜鉛含有被覆層は、例えば活物質粒子の表面の少なくとも一部に配置されていてもよい。

【００４１】

第２の亜鉛含有被覆層は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物を単独で含むことができる。或いは、第２の亜鉛含有被覆層は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物を２種以上含んでいてもよい。

10

【００４２】

負極層に第２の亜鉛含有被覆層が含まれていると、負極内の電子伝導性が向上し、水素発生を抑制する効果が大幅に増加するため好ましい。また、第２の亜鉛含有被覆層を含んでいると、負極におけるＬｉイオンの吸蔵および放出をスムーズに進行することができるため、寿命性能が改善する。

【００４３】

第２の亜鉛含有被覆層の厚さが０．０１μｍ以上０．５μｍ以下であることが好ましい。厚さが０．０１μｍ未満であると、水素発生を抑制を増加する効果が得られない可能性がある。また、寿命性能が改善されない可能性がある。一方、厚さが０．５μｍを超えると、負極層と集電体との接触抵抗が増大し、電池内部抵抗が大きくなる恐れがある。

20

【００４４】

第２の亜鉛含有被覆層を形成する方法は、例えば次のようなものがある。主成分を金属亜鉛とする第２の亜鉛含有被覆層を形成する場合は、例えば活物質粒子、或いは集電体の上に配置された電極層に対し、亜鉛によるメッキ処理を施したり、亜鉛を蒸着させたりすることができる。または、電極を含んだ電池を充電することにより、電解液中に溶出している亜鉛元素を活物質粒子および／または電極層の上に析出させることもできる。亜鉛酸化物、および／または亜鉛水酸化物、および／または塩基性炭酸亜鉛化合物を含む第２の亜鉛含有被覆層を形成する場合も同様に、亜鉛元素を蒸着して酸化させる方法や電解液から析出させる方法を用いることができる。また、この方法は、上述した酸化型亜鉛含有領域の形成にも適用することができる。

30

【００４５】

特に、充電時に亜鉛含有成分を電解液から析出させて酸化型亜鉛含有領域および／または第２の亜鉛含有被覆層を形成する場合には、次のようにして析出を制御することができる。例えば、未充電の負極と正極とを含んだ電極群に電解液を含浸させることで、集電体から亜鉛を溶出させることができる。電極群と電解液との接触から電池を初回充電に供するまでに待機させる時間および待機の際の温度を調整することで、電解液への亜鉛の溶出量を制御できる。

【００４６】

或いは、電解液に $ZnSO_4$ などの亜鉛含有化合物を加え、意図的に溶出させてもよい。この場合は、電解液に加える化合物の量により濃度を調整できる。また、初回充電までの待機時間を短くすることができる。

40

【００４７】

充電時には、負極活物質にＬｉが挿入される前に、亜鉛元素の析出反応が開始される。これは、電極群が未充電の状態から負極活物質にＬｉが挿入された状態となるように充電を実施する際、負極の電位が亜鉛のイオン化電位を経由した後、負極活物質にＬｉが挿入および脱離される電位に到達するためと考えられる。この時の充電速度（充電レート）および温度を調節することで、活物質粒子および／または負極層の表面への亜鉛含有化合物の析出量および亜鉛含有化合物を含む被覆層の状態を制御することができる。例えば、待機時間を長くするおよび／または待機温度を高くした場合には、電解液への亜鉛の溶出量が多くなり、集電体表面が酸化されやすくなる傾向がある。また、充電電流値を高くする

50



と、亜鉛化合物の析出量が減少する傾向がある。

#### 【 0 0 4 8 】

次に、負極における第 1 の亜鉛含有被覆層、第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の確認方法を説明する。

#### 【 0 0 4 9 】

第 2 の亜鉛含有被覆層は、走査型電子顕微鏡 ( S E M )、或いは透過型電子顕微鏡 ( T E M ) による観察、エネルギー分散型 X 線分光法 ( E D X ) による元素分析、および X 線光電子分光測定 ( X P S ) 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負極を取り出す。取り出した負極を純水で 3 0 分間洗浄した後、8 0 の温度環境下で 2 4 時間真空乾燥させる。乾燥後、温度を 2 5 に戻し、取り出した負極における負極層の表面および負極層に含まれる活物質粒子を、S E M、または T E M で観察することで、析出物の有無を確認することができる。次に、E D X にて析出物の元素分析を実施することで、析出物に亜鉛元素が含まれているか確認することができる。また、析出物に対する X P S 測定によって得られたスペクトルから、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物の存在を確認することができる。負極に対し断面 S E M - E D X 測定を実施することで、第 2 の亜鉛含有被覆層の厚さを求めることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

第 1 の亜鉛含有被覆層は、負極集電体に対する断面 S E M - E D X 測定により確認することができる。例えば、先ず、上記と同様に、電池から取り出した負極を純水で 3 0 分間洗浄した後、8 0 の環境下で 2 4 時間真空乾燥させる。乾燥した負極を 2 5 まで冷ました後、負極集電体から負極層を剥ぐ。負極層は、例えばヘラなどで削りとることによって剥ぐことができる。このように負極層を剥いで得られた負極集電体に対し、断面 S E M - E D X 測定を実施することによって第 1 の亜鉛含有被覆層の厚さを求めることができる。

#### 【 0 0 5 1 】

酸化型亜鉛含有領域は、負極集電体に対する X P S 測定によって確認することができる。例えば、先ず、第 1 の亜鉛含有被覆層を確認する場合と同様に、負極集電体から負極層を剥ぐ。次に、集電体表面に対しエッチングを行いながら X P S 測定を実施する。集電体表面のエッチングを行うたびに X P S スペクトルを取得することで、集電体表面からの深さごとに亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物の存在を確認できる。また、亜鉛酸化物、および / または亜鉛水酸化物、および / または塩基性炭酸亜鉛化合物が検出されなくなるまでに要したエッチング深さから、酸化型亜鉛含有領域の厚さを求めることができる。

#### 【 0 0 5 2 】

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、 $1 V (vs. Li / Li^+)$  以上  $3 V (vs. Li / Li^+)$  以下の範囲であることが望ましい。

#### 【 0 0 5 3 】

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  $TiO_2$ 、充電後の組成が  $Li_x TiO_2$  ( $x$  は  $0 < x < 1$ ) 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  $TiO_2 (B)$  と表すことができる。

#### 【 0 0 5 4 】

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  $Li_{4+x} Ti_5 O_{12}$  ( $x$  は  $-1 < x < 3$ ))、ラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物 (例えば、 $Li_{2+x} Ti_3 O_7$  ( $-1 < x < 3$ ))、 $Li_{1+x} Ti_2 O_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $Li_{1.1+x} Ti_{1.8} O_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $Li_{1.07+x} Ti_{1.86}$

10

20

30

40

50

$O_4(0 < x < 1)$ 、 $Li_xTiO_2(0 < x)$ などが含まれる。

【0055】

ニオブチタン酸化物の例に、 $Li_aTiM_bNb_{2 \pm}O_{7 \pm}$  ( $0 < a < 5$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < 0.3$ 、 $0 < 0.3$ 、 $M$ 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。

【0056】

ナトリウムニオブチタン酸化物の例に、一般式 $Li_{2+z}Na_{2-w}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+}$  ( $0 < v < 4$ 、 $0 < w < 2$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 6$ 、 $0 < z < 3$ 、 $y + z < 6$ 、 $-0.5 < 0.5$ 、 $M1$ 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。

10

【0057】

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1.4V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)以上2V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)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。

【0058】

20

負極活物質は、粒子の形態で負極層に含有され得る。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。

【0059】

負極活物質の二次粒子の平均粒子径(直径)が、3μm以上であることが好ましい。より好ましくは5μm以上20μm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。

【0060】

二次粒子の平均粒子径が3μm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1μm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砕機を用いて粉砕処理を施す。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。

30

【0061】

負極活物質の一次粒子の平均粒子径は1μm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、電解液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0.001μmにすることが望ましい。さらに好ましい平均粒子径は、0.1μm以上0.8μm以下である。

40

【0062】

負極活物質粒子は、N<sub>2</sub>吸着によるBET法での比表面積が3m<sup>2</sup>/g以上200m<sup>2</sup>/g以下の範囲であることが望ましい。これにより、負極と電解液との親和性をさらに高くすることができる。

【0063】

負極層(集電体を除く)の比表面積は、3m<sup>2</sup>/g以上50m<sup>2</sup>/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、5m<sup>2</sup>/g以上50m<sup>2</sup>/g以下である。負極層は、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。

50

## 【 0 0 6 4 】

負極の多孔度（集電体を除く）は、20～50%の範囲にすることが望ましい。これにより、負極と電解液との親和性に優れ、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、25～40%である。

## 【 0 0 6 5 】

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 6 】

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）、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。

## 【 0 0 6 7 】

負極活物質、導電剤及び結着剤の負極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。

## 【 0 0 6 8 】

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。

## 【 0 0 6 9 】

## 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層とを有することができる。

## 【 0 0 7 0 】

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。集電体と電解液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。

## 【 0 0 7 1 】

正極活物質には、リチ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、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$ （ $0 < x < 1$ ））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。

## 【 0 0 7 2 】

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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （ $0 < x < 1$ ）などのリチウムマンガン複合酸化物、例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）などのリチウ

10

20

30

40

50

ムニッケルアルミニウム複合酸化物、例えば  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ) などのリチウムコバルト複合酸化物、例えば  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) などのリチウムニッケルコバルト複合酸化物、例えば  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ ) などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y < 2$ ) 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  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 < x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $0 < x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  ( $0 < x \leq 1$ ) などのオリビン構造を有するリチウムリン酸化物、フッ素化硫酸鉄（例えば  $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$  ( $0 < x \leq 1$ )）が挙げられる。

【0073】

10

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。

【0074】

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。

【0075】

正極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。

20

【0076】

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。

【0077】

正極活物質、導電剤及び結着剤の正極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。

30

【0078】

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

【0079】

### 3) 電解液

電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。

【0080】

電解液としては、例えばリチウム塩を水溶液に溶解することにより調製される水溶液、およびこの水溶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。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。

50

## 【0081】

上記水溶液は、溶質となる塩 1 mol に対し、水溶媒量が 1 mol 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 1 mol に対する水溶媒量が 3 . 5 mol 以上である。

## 【0082】

上記水溶液は、例えば電解質としてのリチウム塩を 1 ~ 12 mol / L、より好ましくは 1 ~ 10 mol / L の濃度で水系溶媒に溶解することにより、調製される。電解液の電気分解を抑制させるために、LiOH や Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加し、pH を調整することができる。pH 値は 3 ~ 13 が好ましく、さらに好ましくは pH 4 ~ 12 の範囲である。

## 【0083】

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。

## 【0084】

電解質に用いることのできるリチウム塩としては、例えば、LiCl、LiBr、LiOH、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、LiTFSa (リチウムトリフルオロメタンスルホンアミド; LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、LiBETA (リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンアミド; LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)、LiFSA (リチウムビスフルオロスルホンアミド; LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>)、LiB[(OCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> などが挙げられる。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。

## 【0085】

リチウム塩の中でも LiCl を含むことが好ましい。これによりリチウムイオンの濃度を 6 M / L 以上に高くすることができる。電解液中の Li イオンの濃度を 6 M / L 以上にする事で、負極における水系溶媒の電気分解反応を抑制し、負極からの水素発生を低減させることができる。より好ましい濃度は 6 ~ 10 M / L である。

## 【0086】

一方で、同じ濃度 (M / L) でも、用いる支持塩により比重が異なるため、溶質に対する溶媒 (水) のモル比率が変化する。特にアミド系支持塩は、溶質に対する溶媒 (水) のモル比率が下がる傾向がある。このように溶媒 (水) のモル比率が下がる場合は、第 2 の亜鉛含有被覆層を形成しにくい傾向がある。

## 【0087】

また、リチウム塩以外に ZnSO<sub>4</sub> などの亜鉛含有化合物を電解液に添加しても良い。このような化合物を電解液に添加することで、上述したように電極において亜鉛含有被覆層および / または酸化型亜鉛含有領域が形成され得る。

## 【0088】

上記リチウム塩を溶解した電解液中のアニオン種として、塩素イオン (Cl<sup>-</sup>)、水酸化物イオン (OH<sup>-</sup>)、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) から選ばれる少なくとも 1 種以上が存在することが好ましい。

## 【0089】

また、電解液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】

電解液中に水が含まれているかは、GC - MS (ガスクロマトグラフィー - 質量分析; Gas Chromatography - Mass Spectrometry) 測定により確認できる。また、電解液中の塩濃度および水含有量の算出は、例えば ICP (誘導結合プラズマ; Inductively Coupled Plasma) 発光分析などで測定することができる。電解液を規定量ばかり取り、含まれる塩濃度を算出することで、モル濃度 (mol / L) を算出できる。また電解液の比重を測定することで、溶質と溶媒のモル数を算出できる。

## 【0091】

## 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

10

20

30

40

50

極と負極との間を電解液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60%以上にすることが好ましい。また、繊維径は10  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。繊維径を10  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ 以下である。気孔率が60%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62%～80%である。

10

#### 【0092】

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NASICON型骨格を有するLATP ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ; 0.1  $x$  0.4)、アモルファス状のLIPON ( $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_3.3\text{N}_{0.46}$ )、ガーネット型のLLZ ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )などの酸化物が好ましい。

#### 【0093】

セパレータは、厚さが20  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下、密度が0.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ 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りチウム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出来る。

20

#### 【0094】

##### 5) 容器

正極、負極及び電解液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。

#### 【0095】

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。

#### 【0096】

樹脂製容器、金属製容器それぞれの板厚は、1 mm以下にすることが望ましく、さらに好ましい範囲は0.5 mm以下である。さらに好ましい範囲は0.3 mm以下である。また、板厚の下限値は、0.05 mmにすることが望ましい。

30

#### 【0097】

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。

40

#### 【0098】

実施形態に係るリチウム二次電池は、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。

#### 【0099】

実施形態に係るリチウム二次電池の一例を図1～図4を参照して説明する。

#### 【0100】

図1及び図2に、金属製容器を用いたリチウム二次電池の一例を示す。

50

## 【0101】

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 を介在させて偏平形状となるように渦巻き状に捲回した構造を有する。電解液（図示しない）は、電極群 1 に保持されている。図 2 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 11 で被覆されている。

10

## 【0102】

図 3 及び図 4 に、ラミネートフィルム製外装部材を用いたリチウム二次電池の一例を示す。

## 【0103】

積層型電極群 1 は、2 枚の樹脂フィルムの間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 4 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 3a と、集電体 3a の両面に形成された正極活物質含有層 3b とを備える。負極 4 は複数枚存在し、それぞれが集電体 4a と、集電体 4a の両面に形成された負極活物質含有層 4b とを備える。各負極 4 の集電体 4a は、一辺が正極 3 から突出している。突出した集電体 4a は、帯状の負極端子 12 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 12 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 3a は、集電体 4a 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 3a は、帯状の正極端子 13 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 13 の先端は、負極端子 12 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。

20

30

## 【0104】

図 1 ~ 図 4 に示すリチウム二次電池には、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 1 ~ 図 4 に示すリチウム二次電池は、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。

## 【0105】

以上説明した実施形態によれば、正極と、亜鉛元素を含む負極集電体と、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んでおり負極集電体上に配置されている負極層とを含む負極と、水系溶媒と電解質とを含む電解液とを具備するリチウム二次電池が提供される。このような構成により、高いエネルギー密度を有し、充放電効率および寿命性能に優れ、且つ安価で安全性の高いリチウム二次電池を提供することができる。

40

## 【0106】

（第 2 の実施形態）

第 2 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 1 の実施形態のリチウム二次電池を用いることができる。

## 【0107】

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

50

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。

【0108】

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、亜鉛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。

【0109】

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。

【0110】

組電池の一例を図5を参照して説明する。図5に示す組電池31は、第1の実施形態に係る角型のリチウム二次電池（例えば図1、図2）32<sub>1</sub>～32<sub>5</sub>を単位セルとして複数備える。電池32<sub>1</sub>の正極導電タブ8と、その隣に位置する電池32<sub>2</sub>の負極導電タブ9とが、リード33によって電氣的に接続されている。さらに、この電池32<sub>2</sub>の正極導電タブ8とその隣に位置する電池32<sub>3</sub>の負極導電タブ9とが、リード33によって電氣的に接続されている。このように電池32<sub>1</sub>～32<sub>5</sub>間が直列に接続されている。

【0111】

第2の実施形態の組電池によれば、第1の実施形態に係るリチウム二次電池を含んでいるため、高いエネルギー密度を有し、充放電効率および寿命性能に優れ、且つ安価で安全性の高い組電池を提供することができる。

【0112】

（第3の実施形態）

第3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1の実施形態に係るリチウム二次電池具備している。

【0113】

第3の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第1の実施形態に係るリチウム二次電池（単位セル）を1個または複数個具備することができる。第3の実施形態に係る電池パックに含まれ得る複数のリチウム二次電池は、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、複数のリチウム二次電池は、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2の実施形態の組電池を使用することができる。

【0114】

第3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、リチウム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。

【0115】

また、第3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、リチウム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51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59を通して電池パックに供給される。



## 【 0 1 1 6 】

第3の実施形態に係る電池パックの例を図6を参照して説明する。図6は、電池パックの一例を示す模式的な斜視図である。

## 【 0 1 1 7 】

電池パック40は、図3, 4に示す二次電池からなる組電池を備える。電池パック40は、筐体41と、筐体41内に収容された組電池42とを含む。組電池42は、複数（例えば5個）の二次電池43<sub>1</sub>～43<sub>5</sub>が電氣的に直列に接続されたものである。二次電池43<sub>1</sub>～43<sub>5</sub>は、厚さ方向に積層されている。筐体41は、上部及び4つの側面それぞれに開口部44を有している。二次電池43<sub>1</sub>～43<sub>5</sub>の正負極端子12, 13が突出している側面が、筐体41の開口部44に露出している。組電池42の出力用正極端子45は、帯状をなし、一端が二次電池43<sub>1</sub>～43<sub>5</sub>のいずれかの正極端子13と電氣的に接続され、かつ他端が筐体41の開口部44から突出して筐体41の上部から突き出ている。一方、組電池42の出力用負極端子46は、帯状をなし、一端が二次電池43<sub>1</sub>～43<sub>5</sub>のいずれかの負極端子12と電氣的に接続され、かつ他端が筐体41の開口部44から突出して筐体41の上部から突き出ている。

10

## 【 0 1 1 8 】

第3の実施形態に係る電池パックの別の例を図7および図8を参照して詳細に説明する。図7は、第3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8は、図7の電池パックの電気回路を示すブロック図である。

## 【 0 1 1 9 】

扁平型の二次電池から構成される複数の単位セル51は、外部に延出した負極端子52および正極端子53が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ54で締結することにより組電池55を構成している。これらの単位セル51は、図8に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

20

## 【 0 1 2 0 】

プリント配線基板56は、負極端子52および正極端子53が延出する単位セル51側面と対向して配置されている。プリント配線基板56には、図8に示すようにサーミスタ57、保護回路58及び通電用の外部端子59が搭載されている。なお、組電池55と対向するプリント配線基板56の面には組電池55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

## 【 0 1 2 1 】

正極リード60は、組電池55の最下層に位置する正極端子53に接続され、その先端はプリント配線基板56の正極コネクタ61に挿入されて電氣的に接続されている。負極リード62は、組電池55の最上層に位置する負極端子52に接続され、その先端はプリント配線基板56の負極側コネクタ63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61, 63は、プリント配線基板56に形成された配線64, 65を通して保護回路58に接続されている。

## 【 0 1 2 2 】

サーミスタ57は、単位セル51の温度を検出し、その検出信号は保護回路58に送信される。保護回路58は、所定の条件で保護回路58と通電用の外部端子59との間のプラス配線66aおよびマイナス配線66bを遮断できる。所定の条件とは、例えばサーミスタ57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、個々の単位セル51もしくは組電池55について行われる。個々の単位セル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、個々の単位セル51中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図7および図8の場合、単位セル51それぞれに電圧検出のための配線67を接続し、これら配線67を通して検出信号が保護回路58に送信される。

40

## 【 0 1 2 3 】

正極端子53および負極端子52が突出する側面を除く組電池55の三側面には、ゴム

50

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。

【 0 1 2 4 】

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 2 5 】

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。

10

【 0 1 2 6 】

図 7、図 8 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 2 7 】

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、車載用が好適である。

20

【 0 1 2 8 】

第 3 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 2 9 】

以上説明した第 3 の実施形態の電池パックによれば、第 1 の実施形態のリチウム二次電池を含むため、高いエネルギー密度を有し、充放電効率および寿命性能に優れ、且つ安価で安全性の高い電池パックを提供することができる。

【 0 1 3 0 】

( 第 4 の実施形態 )

30

第 4 の実施形態によると、車両が提供される。この車両は、第 3 の実施形態に係る電池パックを搭載している。

【 0 1 3 1 】

第 4 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 2 】

第 4 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 3 】

第 4 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、特には限定されない。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。

40

【 0 1 3 4 】

次に、第 4 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 3 5 】

図 9 は、第 4 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 3 6 】

図 9 に示す車両 2 0 0 は、車両本体 2 0 1 と、電池パック 2 0 2 とを含んでいる。電池パック 2 0 2 は、第 3 の実施形態に係る電池パックであり得る。

【 0 1 3 7 】

50

図 9 に示す車両 200 は、四輪の自動車である。車両 200 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。

【0138】

この車両 200 は、複数の電池パック 202 を搭載してもよい。この場合、電池パック 202 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。

【0139】

電池パック 202 は、車両本体 201 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 202 の搭載位置は、特に限定されない。電池パック 202 は、車両本体 201 の後方又は座席の下に搭載してもよい。この電池パック 202 は、車両 200 の電源として用いることができる。また、この電池パック 202 は、車両 200 の動力の回生エネルギーを回収することができる。

10

【0140】

次に、図 10 を参照しながら、第 4 の実施形態に係る車両の実施態様について説明する。

【0141】

図 10 は、第 4 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 10 に示す車両 300 は、電気自動車である。

【0142】

図 10 に示す車両 300 は、車両本体 301 と、車両用電源 302 と、車両用電源 302 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。

20

【0143】

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 10 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。

【0144】

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。

30

【0145】

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。

40

【0146】

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 1 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。

【0147】

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。

【0148】

50

電池管理装置 3 1 1 と組電池監視装置 3 1 3 a ~ 3 1 3 c との間には、通信バス 3 1 0 が接続されている。通信バス 3 1 0 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 3 1 0 は、例えば C A N（Control Area Network）規格に基づいて構成された通信バスである。

【 0 1 4 9 】

組電池監視装置 3 1 3 a ~ 3 1 3 c は、電池管理装置 3 1 1 からの通信による指令に基づいて、組電池 3 1 4 a ~ 3 1 4 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。

【 0 1 5 0 】

10

車両用電源 3 0 2 は、正極端子 3 1 6 と負極端子 3 1 7 との接続を入り切りするための電磁接触器（例えば図 1 0 に示すスイッチ装置 3 3 3）を有することもできる。スイッチ装置 3 3 3 は、組電池 3 1 4 a ~ 3 1 4 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。

【 0 1 5 1 】

インバータ 3 4 0 は、入力された直流電圧を、モータ駆動用の 3 相の交流（A C）の高電圧に変換する。インバータ 3 4 0 の 3 相の出力端子は、駆動モータ 3 4 5 の各 3 相の入力端子に接続されている。インバータ 3 4 0 は、電池管理装置 3 1 1 あるいは車両全体動作を制御するための車両 E C U 3 8 0 からの制御信号に基づいて、出力電圧を制御する。

20

【 0 1 5 2 】

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 3 】

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。

30

【 0 1 5 4 】

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 5 5 】

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 5 6 】

40

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 5 7 】

車両 E C U 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 E C U 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 5 8 】

第 4 の実施形態に係る車両は、第 3 の実施形態に係る電池パックを具備している。即ち、高いエネルギー密度を有し充放電効率に優れた電池パックを備えているため、第 4 の実

50

施形態に係る車両は充放電性能に優れおり、且つ電池パックが寿命性能に優れているため車両の信頼性が高い。また、この車両は、コストが抑えられており、且つ高い安全性を示すことができる。

【0159】

[実施例]

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。

【0160】

(実施例1)

<正極の作製>

正極活物質として平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のスピンル構造のリチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、導電剤として黒鉛粉末、および結着剤としてポリアクリルイミド(PAI)を用いた。これら正極活物質、導電剤、および結着剤を、それぞれ80重量%、10重量%、および10重量%の割合で配合し、NMP溶媒に分散してスラリーを調製した。調製したスラリーを、正極集電体としての厚さ $12\mu\text{m}$ のTi箔に両面塗布し、塗膜を乾燥することで正極層を形成した。正極集電体とその上の正極層とのプレス工程を経て、電極密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ (集電体を含まず)の正極を作製した。

【0161】

<負極の作製>

負極活物質として平均二次粒子径(直径) $15\mu\text{m}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末、導電剤として黒鉛粉末、および結着剤としてPAIを用いた。これら負極活物質、導電剤、および結着剤を、それぞれ80重量%、10重量%、および10重量%の割合で配合し、NMP溶媒に分散してスラリーを調製した。得られたスラリーを、負極集電体としての厚さ $50\mu\text{m}$ のZn箔に塗布し、塗膜を乾燥することで負極層を形成した。なお、スラリーをZn箔に塗布する際、作製する負極のうち、電極群の最外周に位置する部分についてはZn箔の片面にのみスラリーを塗布し、それ以外の部分についてはZn箔の両面にスラリーを塗布した。負極集電体とその上の負極層とのプレス工程を経ることにより、電極密度 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ (集電体を含まず)の負極を作製した。

【0162】

<電極群の作製>

上記のとおり作製した正極と、厚さ $20\mu\text{m}$ のセルロース繊維からなる不織布セパレータと、上記のとおり作製した負極と、もう一つの不織布セパレータとを、この順序で積層して積層体を得た。次に、この積層体を、負極が最外周に位置するように渦巻き状に捲回して電極群を作製した。これを90°で加熱プレスすることにより、扁平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが $0.25\text{mm}$ のステンレスからなる薄型の金属缶からなる容器に収納した。金属缶として、内圧が2気圧以上になるとガスをリークする弁が設置されているものを用いた。

【0163】

<電解液の調製>

水1Lに電解質としての3Mの $\text{LiCl}$ と $0.25\text{M}$ の $\text{Li}_2\text{SO}_4$ とを溶解させ、さらに $0.1\text{M}$ の $\text{ZnSO}_4$ を溶解させて水溶液を得た。この水溶液のpH値が $10.5$ となるように $\text{LiOH}$ を添加し、アルカリ性の電解液を調整した。

【0164】

<リチウム二次電池の作製および初回充放電>

電極群を収容した先の容器に、上記のとおり調製した電解液を注液し、図1に示す構造を有するリチウム二次電池を作製した。電解液を注液後、リチウム二次電池を $25^\circ\text{C}$ 環境下で24時間放置した。その後、 $25^\circ\text{C}$ 環境下で電池を初回充放電に供した。初回充放電ではまず、電池を $2.8\text{V}$ まで $5\text{A}$ で定電流充電し、その後 $1.5\text{V}$ まで $1\text{A}$ で定電流放電した。また、初回充放電の際、リチウム二次電池の容量を確認した。

【0165】

以上のようにして、実施例 1 のリチウム二次電池を作製した。

【0166】

< 亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の確認 >

先ず、上述した方法により、第 2 の亜鉛含有被覆層の存在を確認した。負極中の活物質粒子に対する 5000 倍の倍率での SEM 観察から、被覆物が析出していることが確認された。そして、EDX にて実施した元素分析から、析出した被覆物に亜鉛元素が含まれていることが確認された。

【0167】

また、電極表面に対する XPS 測定によって得られたスペクトルからは、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物に帰属されるピークが検出された。そして、負極に対する断面 SEM - EDX の結果から、負極電極層の表面に厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  の被覆層が存在することが確認された。これらのことから実施例 1 のリチウム二次電池では、負極層にて 0.2  $\mu\text{m}$  の厚さを有する第 2 の亜鉛含有被覆層が形成されていることを確認できた。

【0168】

また、上述した手順により、酸化型亜鉛含有領域の存在を確認した。集電体表面のエッチングを行いながら測定して得られた XPS スペクトル群を  $\text{SiO}_2$  換算で分析した結果、集電体の最表面から 23 nm までの深さにて亜鉛酸化物と亜鉛水酸化物が存在することが分かった。このことから実施例 1 のリチウム二次電池では、負極集電体上に 23 nm の厚さを有する酸化型亜鉛含有領域が形成されていることを確認できた。

【0169】

(実施例 2 ~ 15)

実施例 2 ~ 15 において負極集電体として用いた金属または合金の組成を下記表 1 に示す。また、実施例 2 ~ 15 において負極活物質として用いた化合物および電解液の組成を下記表 2 に示す。さらに、実施例 2 ~ 15 において、電極群を収容した容器に電解液を注液してから電池を初回充放電に供するまでの待機時間および待機温度、並びに初回充電時の電流値を下記表 3 に示す。

【0170】

以上の表 1 ~ 3 に示す条件を除き、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 15 のリチウム二次電池を作製した。また、実施例 2 ~ 15 においても、実施例 1 と同様の手順により、第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の存在とその厚さとを確認した。これらの結果を表 3 に示す。

【0171】

(実施例 16)

実施例 16 では、負極集電体として亜鉛メッキ処理が施された厚さ 30  $\mu\text{m}$  の Al 箔を用い、電解液に溶解させた  $\text{ZnSO}_4$  の濃度を 0.3 M に変更したことを除き、実施例 1 と同様にして実施例 16 のリチウム二次電池を作製した。また、実施例 16 においても、実施例 1 と同様の手順により、第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の存在とその厚さとを確認した。これらの結果を表 3 に示す。

【0172】

さらに、酸化型亜鉛含有領域の確認のために負極集電体から負極層を剥いだ際、負極集電体に対し断面 SEM - EDX 測定を実施し、亜鉛メッキ層、即ち第 1 の亜鉛含有被覆層の厚さを確認した。表 1 に示すとおり、実施例 16 の負極集電体は厚さ 1  $\mu\text{m}$  の亜鉛含有被覆層を含んでいた。

【0173】

(実施例 17 ~ 25)

負極集電体として、表 1 に示す亜鉛メッキ処理が施された金属または合金箔を用いたことを除き、実施例 16 と同様にして実施例 17 ~ 25 のリチウム二次電池を作製した。また、実施例 17 ~ 24 においても、実施例 16 と同様の手順により、第 1 および第 2 の亜鉛含有被覆層、並びに酸化型亜鉛含有領域の存在とその厚さとを確認した。表 1 に第 1 の亜鉛含有被覆層についての結果を示し、表 3 に第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含

有領域についての結果を示す。

【 0 1 7 4 】

( 比較例 1 ~ 4 )

比較例 1 ~ 4 において負極集電体として用いた金属または合金を表 1 に示し、負極活物質として用いた化合物および電解液の組成を表 2 に示す。これらの条件を除き、実施例 1 と同様にして比較例 1 ~ 4 のリチウム二次電池を作製した。ただし、比較例 1 および 2 においては、初回充電時に電池内部で多量のガスが発生したため、充放電を中断し、電池の完成に至らなかった。また、第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の存在を確認するために、実施例 1 と同様の手順を行ったが、比較例 1 ~ 4 では亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の何れの存在も確認することができなかった。

10

【 0 1 7 5 】

【表 1】

	負極集電体の箔 の組成 (atom%)	第 1 の亜鉛含有被覆層 の組成 (atom%)	第 1 の亜鉛 含有被覆層 の厚さ
実施例 1	Zn	-	-
実施例 2	Zn / Al (50 / 50)	-	-
実施例 3	Zn / Al (60 / 40)	-	-
実施例 4	Zn / Al (60 / 40)	-	-
実施例 5	Zn / Al / Pb (50 / 40 / 10)	-	-
実施例 6	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	-	-
実施例 7	Zn / Ti / Sn / Pb / Ti / In / Ga (80 / 15 / 2 / 1.5 / 0.5 / 0.5 / 0.5)	-	-
実施例 8	Zn / Ti (80 / 20)	-	-
実施例 9	Zn	-	-
実施例 10	Zn	-	-
実施例 11	Zn	-	-
実施例 12	Zn	-	-
実施例 13	Zn	-	-
実施例 14	Zn / Al (30 / 70)	-	-
実施例 15	Zn	-	-
実施例 16	Al	Zn	1 μm
実施例 17	Al	Zn	0.1 μm
実施例 18	Al	Zn	10 μm
実施例 19	Al	Zn	0.2 μm
実施例 20	Al	Zn	5 μm
実施例 21	Ti	Zn / Al (50 / 50)	1.3 μm
実施例 22	Cu / Ni (80 / 20)	Zn / Al (60 / 40)	3.0 μm
実施例 23	Cu	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	3.0 μm
実施例 24	Fe	Zn / Ti / Sn / Bi (70 / 25 / 4 / 1)	3.0 μm
実施例 25	Ti	Zn / Ti / Sn / Pb / Ti / In / Ga (80 / 15 / 2 / 1.5 / 0.5 / 0.5 / 0.5)	3.0 μm
比較例 1	Ti	-	-
比較例 2	Fe (SUS)	-	-
比較例 3	Ti	-	-
比較例 4	Fe (SUS)	-	-

【 0 1 7 6 】





【表 3】

	電解液注液後の 待機時間、待機温度	初回充電の 電流値	酸化型亜鉛含有 領域の厚さ	第2の亜鉛含有 被覆層の厚さ
実施例 1	24 Hr、25℃	5A	23 nm	0.20 μm
実施例 2	24 Hr、25℃	5A	5 nm	0.12 μm
実施例 3	24 Hr、25℃	5A	10 nm	0.16 μm
実施例 4	48 Hr、25℃	10A	18 nm	0.48 μm
実施例 5	24 Hr、25℃	5A	12 nm	0.13 μm
実施例 6	24 Hr、25℃	5A	14 nm	0.08 μm
実施例 7	24 Hr、25℃	5A	13 nm	0.11 μm
実施例 8	24 Hr、25℃	5A	15 nm	0.17 μm
実施例 9	2 Hr、25℃	15A	5 nm	0.01 μm
実施例 10	48 Hr、45℃	1A	100 nm	0.50 μm
実施例 11	24 Hr、65℃	5A	50 nm	0.45 μm
実施例 12	24 Hr、25℃	1A	10 nm	0.35 μm
実施例 13	24 Hr、25℃	10A	27 nm	0.01 μm
実施例 14	24 Hr、25℃	5A	2 nm	0.01 μm
実施例 15	48 Hr、65℃	1A	1 μm	0.48 μm
実施例 16	24 Hr、25℃	5A	32 nm	0.25 μm
実施例 17	24 Hr、25℃	5A	22 nm	0.17 μm
実施例 18	24 Hr、25℃	5A	23 nm	0.28 μm
実施例 19	24 Hr、25℃	5A	21 nm	0.22 μm
実施例 20	24 Hr、25℃	5A	23 nm	0.18 μm
実施例 21	24 Hr、25℃	5A	12 nm	0.13 μm
実施例 22	24 Hr、25℃	5A	16 nm	0.18 μm
実施例 23	24 Hr、25℃	5A	15 nm	0.22 μm
実施例 24	24 Hr、25℃	5A	12 nm	0.18 μm
実施例 25	24 Hr、25℃	5A	13 nm	0.14 μm
比較例 1	24 Hr、25℃	5A	-	-
比較例 2	24 Hr、25℃	5A	-	-
比較例 3	24 Hr、25℃	5A	-	-
比較例 4	24 Hr、25℃	5A	-	-

【0178】

&lt; 平均作動電圧の評価 &gt;

実施例 1 ~ 25 および比較例 1 ~ 4 のリチウム二次電池のそれぞれについて、初回充放電に供した際の平均作動電圧を下記表 4 に示す。

【0179】

【表 4】

	平均作動電圧	50サイクル時の 充放電効率
実施例 1	2.45 V	96%
実施例 2	2.42 V	90%
実施例 3	2.46 V	92%
実施例 4	2.43 V	95%
実施例 5	2.42 V	94%
実施例 6	2.46 V	96%
実施例 7	2.43 V	97%
実施例 8	2.35 V	99%
実施例 9	2.43 V	89%
実施例 10	2.30 V	99%
実施例 11	2.40 V	95%
実施例 12	2.44 V	93%
実施例 13	2.43 V	91%
実施例 14	2.45 V	90%
実施例 15	2.20 V	98%
実施例 16	2.41 V	96%
実施例 17	2.43 V	90%
実施例 18	2.43 V	98%
実施例 19	2.45 V	95%
実施例 20	2.43 V	97%
実施例 21	2.44 V	96%
実施例 22	2.42 V	94%
実施例 23	2.43 V	95%
実施例 24	2.44 V	93%
実施例 25	2.45 V	95%
比較例 1	負極ガス発生により充放電できず	-
比較例 2	負極ガス発生により充放電できず	-
比較例 3	2.10 V	88%
比較例 4	1.50 V	96%

## 【0180】

負極活物質としてのリチウムチタン酸化物  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  と亜鉛元素を含まない金属または合金箔からなる負極集電体とを組み合わせた比較例 1 および 2 では、負極からのガス発生が激しく、上述したとおり初回充放電を完了することができなかった。そのため、平均作動電圧を求めることができなかった。

## 【0181】

一方で、異なる負極活物質と亜鉛元素を含まない負極集電体とを組み合わせた比較例 3 および 4 のリチウム二次電池の平均作動電圧は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を含む負極活物質を用いた実施例 1 ~ 25 のリチウム二次電池の平均作動電圧と比較して低かった。特に、負極活物質としてチタンを含有しない  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  を用いた比較例 4 のリチウム二次電池の平均作動電圧は、著しく低かった。

## 【 0 1 8 2 】

## &lt; 寿命性能の評価 &gt;

実施例 1 ~ 2 5 のリチウム二次電池および比較例 3 ~ 4 のリチウム二次電池について、次のようにしてサイクル試験を実施した。

## 【 0 1 8 3 】

2 5 環境下で 3 A の定電流で 2 . 8 V まで充電した後、3 0 分間の休止時間を設け、1 . 5 V までの放電を実施し、その後再び設けた 3 0 分間の休止時間までのサイクルを 1 回の充放電サイクルとした。この充放電サイクルを 5 0 回繰り返した。5 0 回目の充放電サイクルにおける充電容量と放電容量とから、充放電効率（放電容量 / 充電容量）を算出した。サイクル試験の結果を表 4 に示す。

10

## 【 0 1 8 4 】

表 4 が示すとおり、実施例 1 ~ 2 5 のリチウム二次電池では、充放電サイクルを 5 0 回繰り返した後でも高い充放電効率を示した。比較例 3 のリチウム二次電池については、5 0 サイクル目の充放電効率が実施例 1 ~ 2 5 よりも低かった。

## 【 0 1 8 5 】

## ( 実施例 2 6 ~ 3 8 )

下記表 5 に示すとおり実施例 2 6 ~ 3 8 では、負極集電体として亜鉛の金属箔を用いた。また、実施例 2 6 ~ 3 8 では、下記表 6 に示す化合物を負極活物質として用い、表 6 に示す組成の電解液を用いた。さらに、実施例 2 6 ~ 3 8 では、電極群を収容した容器に電解液を注液してから電池を初回充放電に供するまでの待機時間および待機温度、並びに初回充電時の電流値を下記表 7 に示す条件とした。

20

## 【 0 1 8 6 】

下記表 5 ~ 7 に示す条件を除き、実施例 1 と同様にして実施例 2 6 ~ 3 8 の二次電池を作製した。また、実施例 2 6 ~ 3 8 においても、実施例 1 と同様の手順により、第 2 の亜鉛含有被覆層および酸化型亜鉛含有領域の存在とその厚さとを確認した。これらの結果を表 7 に示す。

## 【 0 1 8 7 】

## ( 実施例 3 9 )

正極活物質として平均粒子径 8  $\mu\text{m}$  のリチウムニッケルマンガンコバルト酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ )、導電剤として黒鉛粉末、および結着剤としてポリアクリルイミド (P A I) を用いた。これら正極活物質、導電剤、および結着剤を、それぞれ 8 0 重量%、1 0 重量%、および 1 0 重量% の割合で配合し、N M P 溶媒に分散してスラリーを調製した。調製したスラリーを、正極集電体としての厚さ 1 2  $\mu\text{m}$  の T i 箔に両面塗布し、塗膜を乾燥することで正極層を形成した。正極集電体とその上の正極層とのプレス工程を経て、電極密度 3 . 1  $\text{g} / \text{cm}^3$  ( 集電体を含まず ) の正極を作製した。それ以外は実施例 2 7 と同様な手法で二次電池を作製した。

30

## 【 0 1 8 8 】

## ( 実施例 4 0 )

正極活物質として平均粒子径 5  $\mu\text{m}$  のリチウムリン酸鉄 ( $\text{LiFePO}_4$ )、導電剤として黒鉛粉末、および結着剤としてポリアクリルイミド (P A I) を用いた。これら正極活物質、導電剤、および結着剤を、それぞれ 8 0 重量%、1 0 重量%、および 1 0 重量% の割合で配合し、N M P 溶媒に分散してスラリーを調製した。調製したスラリーを、正極集電体としての厚さ 1 2  $\mu\text{m}$  の T i 箔に両面塗布し、塗膜を乾燥することで正極層を形成した。正極集電体とその上の正極層とのプレス工程を経て、電極密度 2 . 2  $\text{g} / \text{cm}^3$  ( 集電体を含まず ) の正極を作製した。それ以外は実施例 2 7 と同様な手法で二次電池を作製した。

40

## 【 0 1 8 9 】

実施例 3 9 及び 4 0 の二次電池の作製に用いた材料を表 5 及び表 6 に、電池の初回充放電に関する条件を表 7 に、実施例 2 6 ~ 3 8 のそれと併せてそれぞれまとめる。

## 【 0 1 9 0 】

50

【表 5】

	負極集電体の箔 の組成
実施例 26	Zn
実施例 27	Zn
実施例 28	Zn
実施例 29	Zn
実施例 30	Zn
実施例 31	Zn
実施例 32	Zn
実施例 33	Zn
実施例 34	Zn
実施例 35	Zn
実施例 36	Zn
実施例 37	Zn
実施例 38	Zn
実施例 39	Zn
実施例 40	Zn

10

【 0 1 9 1 】

20

【表 6】

	負極活物質	電解液
実施例 26	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 6M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 27	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 8M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 28	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 10M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 29	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 12M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 30	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 13M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 31	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_2\text{NO}_3$ 9M / $\text{LiCl}$ 0.1M
実施例 32	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LIBETA 2.5M
実施例 33	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSa 5M
実施例 34	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSa 8M
実施例 35	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LiTFSa 2M
実施例 36	$\text{TiO}_2$ (アナターゼ型)	$\text{LiCl}$ 10M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 37	$\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$\text{LiCl}$ 10M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 38	$\text{Li}_2\text{Na}_{1.8}\text{Ti}_{5.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{14}$	$\text{LiCl}$ 10M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 39	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 8M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M
実施例 40	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiCl}$ 8M / $\text{ZnCl}_2$ 0.1M

30

40

【 0 1 9 2 】



【表 7】

	電解液注液後の 待機時間、待機温度	初回充電の 電流値	酸化型亜鉛含有 領域の厚さ	第 2 の亜鉛含有 被覆層の厚さ
実施例 26	36 Hr、25℃	5A	6 nm	0.15 μm
実施例 27	40Hr、25℃	5A	8 nm	0.18 μm
実施例 28	36 Hr、35℃	5A	7 nm	0.25 μm
実施例 29	30 Hr、45℃	5A	10 nm	0.14 μm
実施例 30	24 Hr、35℃	5A	10 nm	0.26 μm
実施例 31	36 Hr、25℃	5A	13 nm	0.24 μm
実施例 32	48 Hr、65℃	5A	2 nm	0.01 μm
実施例 33	48 Hr、65℃	5A	1 nm	0.01 μm
実施例 34	48 Hr、65℃	5A	0.8 nm	0.01 μm
実施例 35	48 Hr、65℃	5A	5 nm	0.06 μm
実施例 36	36 Hr、35℃	5A	7 nm	0.25 μm
実施例 37	48 Hr、65℃	5A	35 nm	0.42 μm
実施例 38	48 Hr、65℃	5A	62 nm	0.48 μm
実施例 39	40Hr、25℃	5A	8 nm	0.18 μm
実施例 40	40Hr、25℃	5A	8 nm	0.18 μm

10

20

## 【 0 1 9 3 】

&lt; 平均作動電圧の評価 &gt;

実施例 26 ~ 40 の二次電池のそれぞれについて、初回充放電に供した際の平均作動電圧を下記表 8 に示す。

## 【 0 1 9 4 】

【表 8】

	平均作動電圧	50 サイクル時の 充放電効率
実施例 26	2.45 V	97%
実施例 27	2.46 V	97%
実施例 28	2.47 V	99%
実施例 29	2.43 V	96%
実施例 30	2.43 V	92%
実施例 31	2.43 V	90%
実施例 32	2.46 V	88%
実施例 33	2.41 V	87%
実施例 34	2.43 V	86%
実施例 35	2.46 V	86%
実施例 36	2.22 V	97%
実施例 37	2.41 V	91%
実施例 38	2.65 V	87%
実施例 39	2.35 V	95%
実施例 40	1.83 V	94%

30

40

## 【 0 1 9 5 】

50

表 8 が示すとおり、実施例 26 ~ 40 の二次電池は、実施例 1 ~ 25 のリチウム二次電池と同程度の平均作動電圧を示した。

【0196】

< 寿命性能の評価 >

実施例 26 ~ 40 の二次電池について、実施例 1 ~ 25 と同様にしてサイクル試験を実施した。サイクル試験の結果を表 8 に示す。

【0197】

表 8 が示すとおり、実施例 26 ~ 31 及び 36 ~ 40 の二次電池では、実施例 1 ~ 25 と同様に充放電サイクルを 50 回繰り返した後も高い充放電効率を示した。実施例 32 ~ 35 の二次電池では、50 サイクル時の充放電効率が実施例 1 ~ 31 及び 36 ~ 40 と比較して低かった。これは、電解液中に高濃度のアミド系支持塩を電解質として用いたため、溶媒としての水のモル比率が低下した結果、表 7 に示すように第 2 の亜鉛含有被覆層の厚さが薄くなったことによるものと推測できる。

【0198】

以上説明した少なくとも一つの実施形態によれば、正極と、亜鉛元素を含む負極集電体と、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んでおり負極集電体上に配置されている負極層とを含む負極と、水系溶媒と電解質とを含む電解液とを具備する二次電池が提供される。このような構成を有するため、二次電池は、高いエネルギー密度を有し、充放電効率および寿命性能に優れ、且つ安価で安全性が高い。

【0199】

なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

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] 正極と、

亜鉛元素を含む負極集電体と、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んでおり前記負極集電体上に配置されている負極層とを含む負極と、

水系溶媒と電解質とを含む電解液と

を具備する二次電池。

[2] 前記負極集電体は少なくとも表面領域の一部において、前記負極集電体の表面から深さ方向に 0.1  $\mu\text{m}$  以上までの深さ領域に 30 at om % 以上の割合で亜鉛元素を含む [1] に記載の二次電池。

[3] 前記負極集電体は、30 at om % 以上の割合で亜鉛元素を含んだ箔を含む [2] に記載の二次電池。

[4] 前記負極集電体は、Al、Fe、Cu、Ni、および Ti から選択される少なくとも 1 種の金属を含む基板と、30 at om % 以上の割合で亜鉛元素を含んでおり、0.1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下の厚さを有しており、前記基板の表面の少なくとも一部に配置された第 1 の亜鉛含有被覆層とを含む [2] に記載の二次電池。

[5] 前記負極集電体は、Ga、In、Bi、Tl、Sn、Pb、Ti、および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含む [3] に記載の二次電池。

[6] 前記第 1 の亜鉛含有被覆層は、Ga、In、Bi、Tl、Sn、Pb、Ti、および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含む [4] に記載の二次電池。

[7] 前記負極集電体は少なくとも表面領域の一部において、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含んでおり、5 nm 以上 1  $\mu\text{m}$  以下の厚さを有する酸化型亜鉛含有領域をさらに含む [1]

〕乃至〔 6 〕の何れか 1 つに記載の二次電池。

〔 8 〕 前記負極集電体は少なくとも表面領域の一部において、前記負極集電体の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亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合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〔 1 〕乃至〔 6 〕の何れか 1 つに記載の二次電池。

〔 9 〕 前記負極は、亜鉛元素、亜鉛酸化物、亜鉛水酸化物、および塩基性炭酸亜鉛化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでおり、0.01 μm 以上 0.5 μm 以下の厚さを有する第 2 の亜鉛含有被覆層をさらに含む〔 1 〕乃至〔 8 〕の何れか 1 つに記載の二次電池。

〔 10 〕 前記負極活物質は負極活物質粒子を含み、前記第 2 の亜鉛含有被覆層が前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に配置されている〔 9 〕に記載の二次電池。

〔 11 〕 〔 1 〕乃至〔 10 〕の何れか 1 つに記載の二次電池を具備する電池パック。

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

〔 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て電氣的に接続されている〔 11 〕又は〔 12 〕に記載の電池パック。

〔 14 〕 〔 11 〕乃至〔 13 〕の何れか 1 つに記載の電池パックを搭載した車両。

〔 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〔 14 〕に記載の車両。

【符号の説明】

【 0200 】

1 ... 電極群、2 ... 容器（外装部材）、3 ... 正極、3a ... 正極集電体、3b ... 正極層、4 ... 負極、4a ... 負極集電体、4b ... 負極層、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、11 ... 絶縁部材、12 ... 負極端子、13 ... 正極端子、31 ... 組電池、32<sub>1</sub> ~ 32<sub>5</sub>、43<sub>1</sub> ~ 43<sub>5</sub> ... 二次電池、33 ... リード、40 ... 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 ... サーマスタ、58 ... 保護回路、59 ... 通電用の外部端子、200 ... 車両、201 ... 車両本体、202 ... 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、L2 ... 接続ライン、W ... 駆動輪。

10

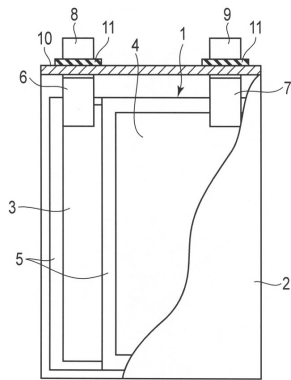
20

30



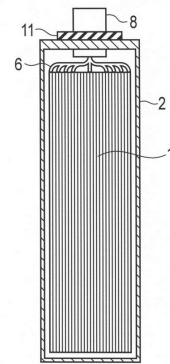
【図 1】

図1



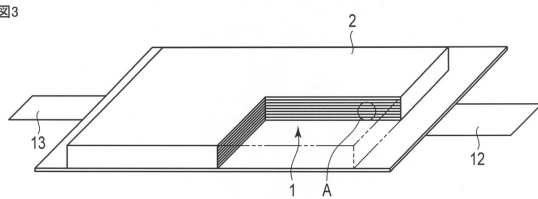
【図 2】

図2



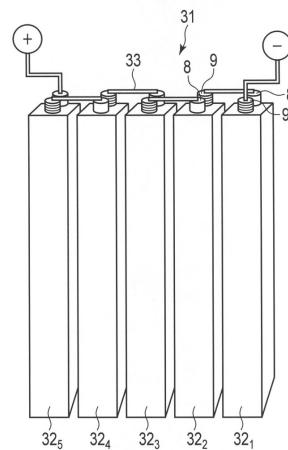
【図 3】

図3



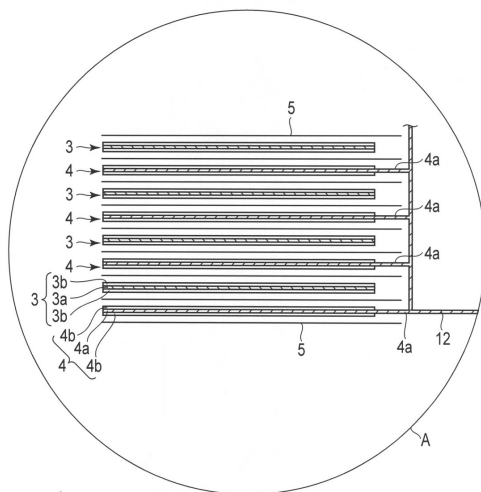
【図 5】

図5



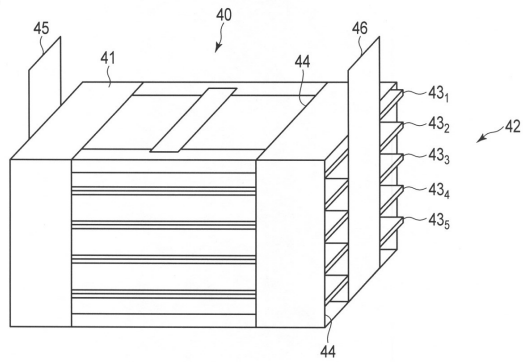
【図 4】

図4



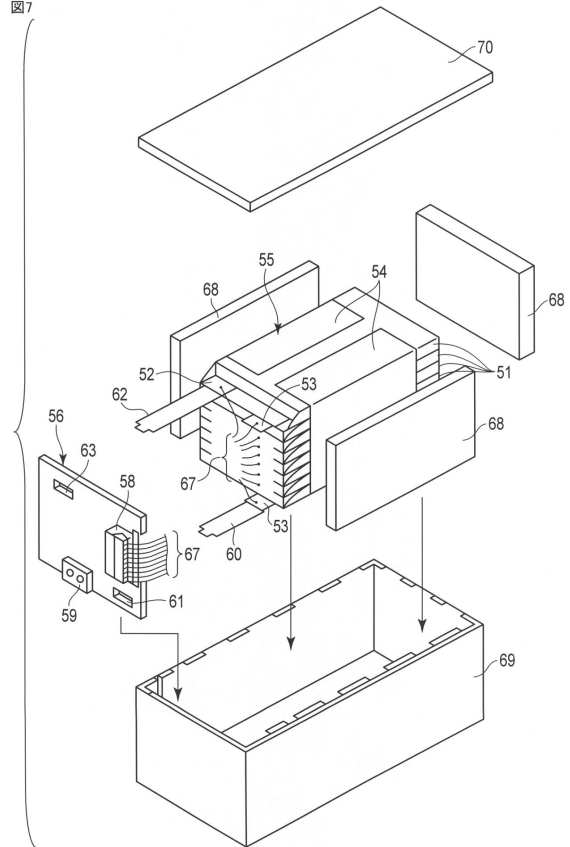
【図 6】

図6



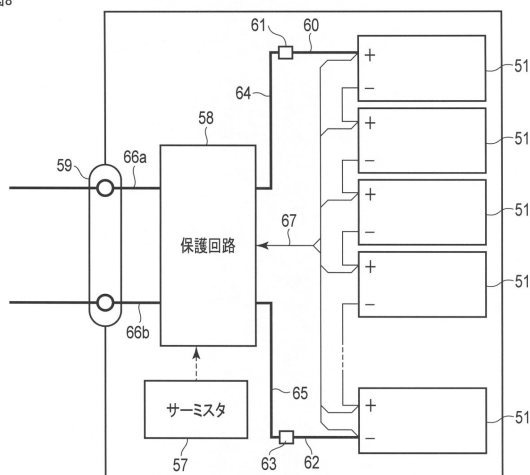
【図 7】

図7



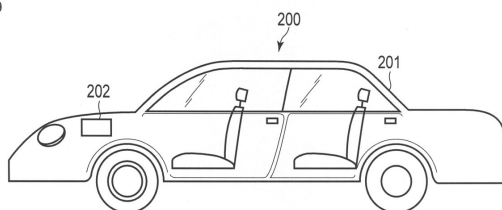
【図 8】

図8



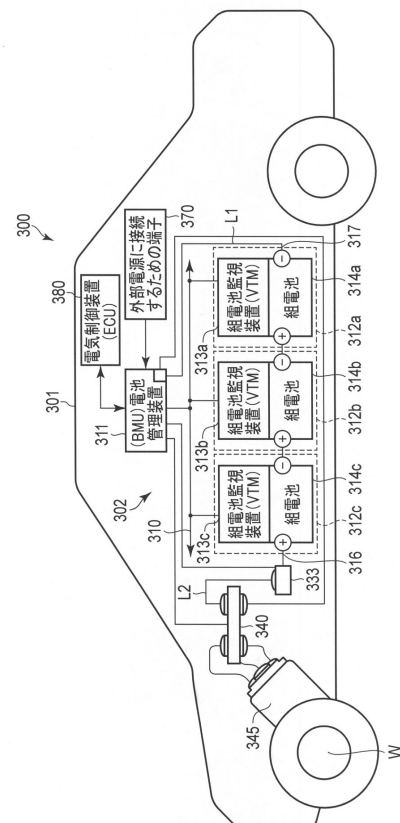
【図 9】

図9



【図 10】

図10



---

フロントページの続き

- (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 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 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 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開2009-110931(JP, A)  
米国特許出願公開第2015/0318530(US, A1)  
特開2012-018778(JP, A)  
国際公開第2016/114141(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/84  
H01M 10/36 - 10/38