(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6321287号
(P6321287)

(45)発行日　平成30年5月9日(2018.5.9)　(24)登録日　平成30年4月13日(2018.4.13)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/36	***(2010.01)***	H01M	10/36	Z
H01M 4/485	***(2010.01)***	H01M	10/36	A
H01M 4/02	***(2006.01)***	H01M	4/485	
H01M 4/62	***(2006.01)***	H01M	4/02	A
H01M 4/48	***(2010.01)***	H01M	4/62	Z

請求項の数 25　(全 65 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-508695(P2017-508695)
(86)(22)出願日　平成29年2月1日(2017.2.1)
(86)国際出願番号　PCT/JP2017/003666
(87)国際公開番号　WO2017/135323
(87)国際公開日　平成29年8月10日(2017.8.10)
審査請求日　平成29年2月15日(2017.2.15)
(31)優先権主張番号　特願2016-17249(P2016-17249)
(32)優先日　平成28年2月1日(2016.2.1)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2016-184794(P2016-184794)
(32)優先日　平成28年9月21日(2016.9.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100103034
弁理士　野河　信久
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司
(74)代理人　100153051
弁理士　河野　直樹
(74)代理人　100179062
弁理士　井上　正
(74)代理人　100189913
弁理士　鵜飼　健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池、組電池、電池パック、及び車両

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極と、
単体、酸化物、水酸化物、酸化物固体電解質、又は合金の何れか１以上の形態で存在するＢ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む負極と、
水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む電解質と
を含む二次電池。
【請求項２】
前記電解質は、亜鉛イオンをさらに含む請求項１に記載の二次電池。
【請求項３】
正極と、
Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む負極と、
水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む電解質と
を含み、
前記負極は、前記チタン含有酸化物の粒子と、前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する前記少なくとも１種類の元素を単体、酸化物、水酸化物、酸化物固体電解質、又は合金の何れか１以上の形態で含有する被覆部とを含む二次電池。
【請求項４】

前記電解質は、塩素イオン（Cl^-）、水酸化物イオン（OH^-）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）及び硝酸イオン（NO_3^-）よりなる群から選ばれる少なくとも１種からなるアニオンをさらに含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の二次電池。

【請求項５】

前記チタン含有酸化物は、一般式Li_xTiO_2（$0 \leqq x \leqq 1$）で表されるチタン酸化物及び一般式$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$（xは$-1 \leqq x \leqq 3$）で表されるリチウムチタン酸化物のうちの少なくとも一種である請求項１～４のいずれか１項に記載の二次電池。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の二次電池を含む組電池。

【請求項７】

請求項１～５の何れか１項に記載の二次電池を含む電池パック。

【請求項８】

通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む請求項７に記載の電池パック。

【請求項９】

複数の前記二次電池を含み、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気的に接続されている請求項７または８に記載の電池パック。

【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搭載した車両。

【請求項１１】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項１０に記載の車両。

【請求項１２】

正極と、

集電体と、チタン含有酸化物を含む負極活物質とを含み、前記集電体と前記負極活物質との少なくとも一方はその表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素からなる金属の相、前記少なくとも一種の元素を含む合金の相、前記少なくとも一種の元素の酸化物の相、及び前記少なくとも一種の元素の水酸化物の相からなる群より選択される少なくとも一つの相を含む被覆層を有する負極と、

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。

【請求項１３】

前記負極活物質はその表面の少なくとも一部に前記被覆層を有する請求項１２に記載の二次電池。

【請求項１４】

前記負極は導電剤をさらに含み、前記集電体と前記負極活物質と前記導電剤とがそれぞれの表面の少なくとも一部に前記被覆層を有する請求項１２に記載の二次電池。

【請求項１５】

前記集電体と前記負極活物質と前記導電剤とのそれぞれは、その表面積の１０％以上１００％以下が前記被覆層により被覆されている請求項１４に記載の二次電池。

【請求項１６】

前記被覆層は、２ｎｍ以上５μｍ以下の厚さを有する請求項１２乃至１５の何れか１項に記載の二次電池。

【請求項１７】

前記負極活物質は、酸化チタン、スピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物、一般式$Ti_{1-x}M_{x+y}Nb_{2-y}O_{7-\delta}$で表され、$0 \leqq x < 1$、$0 \leqq y < 1$、MはＭｇ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｗ，Ｔａ，及びＭｏより選択される少なくとも一つを含むニオブチタン複合酸化物、一般式$Li_{2+v}Na_{2-w}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表され、$0 \leqq v \leqq 4$、$0 < w < 2$、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 6$、$0 \leqq z < 3$、$y+z < 6$、$-0.5 \leqq \delta \leqq 0.5$であり、Ｍ１は、Ｃｓ，Ｋ，Ｓｒ，Ｂａ，及びＣａからなる

群より選択される少なくとも１種の元素であり、Ｍ２は、Ｚｒ，Ｓｎ，Ｖ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｍｎ，及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種の元素である斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含む請求項１２乃至１６の何れか１項に記載の二次電池。

【請求項１８】

前記電解液は、NO_3^-、Cl^-、$LiSO_4^-$、SO_4^{2-}、およびOH^-、$[N(SO_2CF_3)_2]^-$、$[N(SO_2F)_2]^-$、および$[B(C_2O_4)_2]^-$からなる群より選択される少なくとも１種のアニオンを含む請求項１２乃至１７のいずれか１項に記載の二次電池。

【請求項１９】

前記正極は、一般式Li_xFePO_4で表され、$0 \leqq x \leqq 1$であるオリビン結晶構造のリン酸化合物、一般式$Li_xMn_2O_4$で表され、$0 < x \leqq 1$であるリチウムマンガン複合酸化物、及び一般式Li_xCoO_2で表され、$0 < x \leqq 1$であるリチウムコバルト複合酸化物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含んだ正極活物質を含む請求項１２乃至１８のいずれか１項に記載の二次電池。

【請求項２０】

請求項１２乃至１８の何れか１項に記載の二次電池を具備する組電池。

【請求項２１】

請求項１２乃至１８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２２】

通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む請求項２１に記載の電池パック。

【請求項２３】

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気的に接続されている請求項２１または２２に記載の電池パック。

【請求項２４】

請求項２１乃至２３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２５】

前記電池パックは、前記車両の動力の回生エネルギーを回収するものである請求項２４に記載の車両。

【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、組電池、電池パック及び車両に関する。

【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二次電池が、携帯機器用に広く実用化されている。

【０００３】

一方、自動車、電車などの車に搭載する場合、高温環境下（６０℃以上）での貯蔵性能、サイクル性能、高出力の長期信頼性などから正極、負極の構成材料には、化学的、電気化学的な安定性、強度、耐腐食性の優れた材料が望ましい。さらに、寒冷地での高性能、低温環境下（－４０℃）での高出力性能、長寿命性能が要求される。一方、非水電解質として安全性能向上の観点から不揮発性、不燃性電解液の開発が進められているが、出力特性、低温性能、長寿命性能の低下を伴うことからいまだ実用化されていない。

【０００４】

以上の説明の通り、リチウムイオン二次電池を車などに搭載するためには、高温耐久性、低温出力性能に課題がある。そのため、リチウムイオン二次電池を鉛蓄電池の代替とし

て自動車のエンジンルームに搭載して使用することが困難である。

【０００５】

ところで、リチウムイオン二次電池の電解液は、２Ｖ～４．５Ｖの高電圧で使用されるため、リチウムイオン二次電池の電解液に水溶液系電解液は使用されておらず、有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液が用いられている。これまでその非水電解液組成を改良することにより大電流放電性能とサイクル寿命性能を改善することが検討されている。しかしながら、非水電解液は、水溶液系電解液に比べてイオン伝導性が低いため、電池の低抵抗化が困難である。また、有機溶媒を用いるために高温で分解されやすく、熱安定性が乏しいために高温サイクル寿命性能が低下する。このため、非水電解質として固体電解質の検討が進められているが、非水電解質のイオン伝導性がさらに低下するため、大電流放電性能を向上することが困難である。

【０００６】

負極と正極との間をＬｉイオンが移動することにより充放電が行われる非水電解質電池では、電解液として非水系溶媒を含んだ非水電解質が使用されている。非水系溶媒が幅広い電位安定性を有しているので、非水電解質電池では３～４Ｖ程度の高いセル電圧を示すことができる。そのため、従来の蓄電池と比較して非水電解質電池はエネルギー密度に優れている。このことから、近年ではμＨＥＶ（マイクロハイブリッド電気自動車）やアイドリングストップシステム等の車載用途や定置用などの幅広い用途において非水電解質電池の利用が進んでいる。

【０００７】

しかし、非水電解質に含まれている非水系溶媒は、有機溶媒であるため揮発性及び引火性が高い。そのため、非水電解質電池には、過充電や温度上昇、衝撃に伴って発火する恐れがあるなどといった危険性がある。こういった危険性への対策として、リチウムイオン電池への水系溶媒の使用が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００９－１１０９３１号公報

【特許文献２】特開２００５－７１８０７号公報

【特許文献３】特開２００３－１７０５７号公報

【特許文献４】国際公開第２００８／００１５４１号公報

【特許文献５】特開２００６－１００２４４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

実施形態は、大電流放電性能とサイクル性能と保存性能に優れた二次電池、この二次電池を具備する組電池、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した車両を提供することを目的とする。

【００１０】

他の実施形態は、充放電サイクル寿命に優れ、且つ安全性の高い二次電池、この二次電池を具備する組電池、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した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】

【００１１】

実施形態によれば、正極と、負極と、電解質とを含む二次電池が提供される。負極は、Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む。上記少なくとも１種の元素は、単体、酸化物、水酸化物、酸化物固体電解質、又は合金の何れか１以上の形態で存在する。電解質は、水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む。

【００１２】

また、実施形態によれば、実施形態に係る二次電池を含む組電池が提供される。
【００１３】
さらに、実施形態によれば、実施形態に係る二次電池を含む電池パックが提供される。
【００１４】
これらに加え、実施形態によれば、実施形態に係る電池パックが搭載された車両が提供される。
【００１５】
他の実施形態によれば、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含む。負極は、集電体とチタン含有酸化物を含む負極活物質とを含む。集電体と負極活物質との少なくとも一方はその表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素からなる金属の相、上記少なくとも一種の元素を含む合金の相、上記少なくとも一種の元素の酸化物の相、及び上記少なくとも一種の元素の水酸化物の相からなる群より選択される少なくとも一つの相を含む被覆層を有する。電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。
【００１６】
また、他の実施形態によれば、組電池が提供される。組電池は、他の実施形態に係る二次電池を含む。
【００１７】
他の実施形態によれば、電池パックが提供される。電池パックは、他の実施形態に係る二次電池を含む。
【００１８】
さらに他の実施形態によれば、車両が提供される。車両には、他の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】
【００１９】
【図１】図１は、実施形態の二次電池の部分切欠断面図である。
【図２】図２は、図１の電池についての側面図である。
【図３】図３は、実施形態の二次電池を示す部分切欠斜視図である。
【図４】図４は、図３のＡ部の拡大断面図である。
【図５】図５は、実施形態の組電池の一例を示す斜視図である。
【図６】図６は、実施形態の電池パックの一例を示す斜視図である。
【図７】図７は、実施形態の電池パックの他の例の分解斜視図である。
【図８】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。
【図９】図９は、実施形態に係る一例のコイン型二次電池の概略断面図である。
【図１０】図１０は、実施形態に係る一例の角型二次電池の概略断面図である。
【図１１】図１１は、図１０の角型二次電池の側面からの概略断面図である。
【図１２】図１２は、実施形態に係る一例の組電池を示す斜視図である。
【図１３】図１３は、実施形態に係る一例の電池パックを搭載した車両の模式図である。
【図１４】図１４は、実施形態に係る二次電池を搭載した車両の実施態様を示す概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
（第１の実施形態）
第１の実施形態によれば、正極と、負極と、電解質とを含む二次電池が提供される。負極は、Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素（以下、添加元素と称す）と、チタン含有酸化物の粒子とを含有する。電解質は、水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む。この電解質は、イオン伝導性を非水電解液の１０倍以上高くすることができる。このような水系電解質に、チタン含有酸化物の粒子を負極活物質として含む負極を組み合わせると、水素ガスの発生により負極におけるリチウムイオンの吸蔵放出が妨げられる。本発明者らは

、負極に添加元素を含有させることにより、チタン含有酸化物での水素発生速度が低下して水素発生が低減され、効率良くリチウムイオンを負極に吸蔵放出することができるようになり、二次電池のサイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能が向上されることを初めて見出した。

【００２１】

電解質中に亜鉛イオンをさらに含有させることにより、二次電池のサイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に加え、容量を改善することができる。これは、以下に説明するメカニズムによるものと推測される。電解液中の亜鉛イオンは、初充電等の充電により金属の亜鉛または亜鉛の化合物（例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛）としてチタン含有酸化物の粒子表面に析出し得る。そのため、チタン含有酸化物の粒子の表面の少なくとも一部を亜鉛元素を含む被覆部で被覆することが可能である。被覆部中の亜鉛元素は、添加元素として機能して負極の水素発生過電圧を大きくするため、水素発生が抑制されて負極におけるリチウムイオンの吸蔵放出が円滑に進むようになる。また、被覆部中の亜鉛元素は、負極活物質として機能するため、負極容量が向上される。さらに、亜鉛元素が金属の状態で負極に含有されている場合、負極の電子伝導性が向上される。これらの結果、サイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に優れ、かつ高容量な二次電池を実現することができる。

【００２２】

また、添加元素を含む被覆部が、チタン含有酸化物の粒子の表面の少なくとも一部を被覆することにより、負極における水素発生過電圧をより大きくすることができるため、二次電池のサイクル寿命性能及び保存性能をより改善することができる。

【００２３】

電解質中に、塩素イオン（Cl^-）、水酸化物イオン（OH^-）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）及び硝酸イオン（NO_3^-）よりなる群から選ばれる少なくとも１種からなるアニオンを含むことにより、電解質のイオン伝導性が向上されて二次電池の大電流放電性能を改善することができる。

【００２４】

また、チタン含有酸化物が、一般式Li_xTiO_2（$0 \leqq x \leqq 1$）で表されるチタン酸化物及び一般式$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$（xは$-1 \leqq x \leqq 3$）で表されるリチウムチタン酸化物のうちの少なくとも一種であることにより、負極における水素発生過電圧がさらに大きくなり、二次電池のサイクル寿命性能及び保存性能をより改善することができる。

【００２５】

実施形態の二次電池は、上述の通り、電解質、負極、正極を含むものであり、負極と正極の間にセパレータを介在させることが可能である。また、実施形態の二次電池は、電解質、負極及び正極が収納される容器をさらに備えることができる。

【００２６】

以下、電解質、負極、正極、セパレータ、容器について説明する。

【００２７】

１）電解質

電解質は、水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む第１の電解質である。電解質の例には、リチウムイオンを含む溶液、該溶液と高分子材料を複合化したゲル状電解質が含まれる。リチウムイオンを含む溶液は、例えば、リチウム塩を、水を含む溶媒に溶解することにより調製される。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）、ポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）等を挙げることができる。

【００２８】

溶媒には、水を使用することが望ましい。イオン伝導性の高い電解質が得られるためである。水溶液のリチウムイオン濃度は、２ｍｏｌ／Ｌ以上１０ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲にすることができる。リチウムイオンを高濃度にすることでフリーな水分子が減少し、水素発生抑制効果が高められるものと考えられる。そのため、より好ましい濃度は、４ｍｏｌ／

Ｌ以上１０ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲であり、さらに好ましい濃度は６ｍｏｌ／Ｌ以上１０ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲である。

【００２９】

リチウム塩の例には、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＯＨ、Li_2SO_4、$LiNO_3$、$Li_2C_2O_4$、$LiB[(OCO)_2]_2$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。ＬｉＣｌを含む電解質は、リチウムイオンの濃度を４ｍｏｌ／Ｌ以上または６ｍｏｌ／Ｌ以上と高くすることができるため、好ましい。

【００３０】

電解質中に、塩素イオン（Cl^-）、水酸化物イオン（OH^-）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）及び硝酸イオン（NO_3^-）よりなる群から選ばれる少なくとも１種からなるアニオン種を含むことが好ましい。これらアニオン種は、例えば、ＬｉＣｌ，ＬｉＯＨ，Li_2SO_4，$LiNO_3$のリチウム塩を溶媒に溶解することで得られる。

【００３１】

電解質には、添加元素の塩を含有させても良い。塩に含まれる添加元素の種類は１種類または２種類以上にすることができる。また、この塩は、水を含む溶媒に溶解可能なものが良い。たとえば$ZnSO_4$等が挙げられる。電解質に$ZnSO_4$を含有させることにより、電解質中（例えば溶媒中）に亜鉛イオンが存在するようになる。その結果、初充電等の充電により、亜鉛又は亜鉛の化合物をチタン含有酸化物粒子の表面に析出させてチタン含有酸化物粒子の表面の少なくとも一部を亜鉛含有被覆部で被覆することができる。そのため、二次電池のサイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に加え、容量を改善することができる。

【００３２】

リチウムイオンを含む水溶液のｐＨ値は３以上１３以下の範囲が好ましい。この範囲であると、水素発生を低減することができる。これにより、サイクル寿命性能と保存性能を向上することができる。より好ましい範囲は酸性領域のｐＨ４以上６．５以下とアルカリ性領域のｐＨ７．５以上１２以下の範囲である。酸性領域またはアルカリ性領域にすることにより、電解質のイオン導電性を高くしつつ、亜鉛などの添加元素の腐食反応を抑えることができる。電解質に硫酸を添加することで電解質のｐＨを酸性領域の範囲内に調整することができる。一方、電解質にＬｉＯＨを含有させることにより、電解質のｐＨをアルカリ性領域の範囲内に調整することができる。

【００３３】

２）負極

この負極は、負極集電体と、前記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負極活物質含有層とを有する。

【００３４】

負極集電体の例には、箔、多孔体、メッシュが含まれる。負極集電体の構成材料の例に、金属、合金等の導電性材料が含まれる。金属の例に、ニッケル、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、亜鉛などを挙げることができる。負極集電体は、金属板の表面に酸化処理が施されて金属酸化物の層又は膜で被覆されているものが好ましい。負極集電体を構成する材料は、１種類以上にすることができる。

【００３５】

負極活物質含有層は、Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素（以下、添加元素と称す）をさらに含む。各添加元素は、単体、化合物、合金のうちのいずれの形態であっても良い。各添加元素は、単体と化合物というように複数の形態で負極中に存在することが可能である。

【００３６】

各添加元素の化合物の例に、酸化物、水酸化物、酸化物固体電解質が含まれる。添加元素の酸化物の例に、酸化ホウ素（B_2O_3）、アルミナ（Al_2O_3）、酸化ジルコニア

（ZrO_2）、酸化ゲルマニウム（GeO_2）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化鉛（ＰｂＯ）などが挙げられる。添加元素の水酸化物の例に、水酸化亜鉛（$Zn(OH)_2$）などが含まれる。一方、酸化物固体電解質は、アルカリ水溶液中での安定性が高く、かつリチウムイオン伝導性を有するものが好ましい。特にガーネット型結晶構造、ペロブスカイト型結晶構造、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造の酸化物固体電解質は、アルカリ性水溶液中で化学的に安定で、耐還元性が高く、電気化学窓が広い利点を有する。ガーネット型結晶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少なくとも１種の元素、ＭはＮｂ及び／またはＴａ、ｘは０≦ｘ≦２），$Li_3M_{2-x}L_2O_{12}$（ＭはＴａ及び／またはＮｂ、ＬはＺｒ、ｘは０≦ｘ≦２）、$Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$（ｘは０≦ｘ≦０．３）、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$が含まれる。中でも$Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$は、それぞれ、イオン伝導性が高く、電気化学的に安定なために二次電池の大電流放電性能とサイクル寿命性能が改善される。ペロブスカイト型結晶構造の酸化物固体電解質として$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$（０．０５≦ｘ≦０．１５）が好ましい。ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造の酸化物固体電解質として、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$が好ましい。γ－$Li_3PO_4$型結晶構造の酸化物固体電解質として、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、$Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$が好ましい。

【００３７】

好ましい酸化物として、酸化ジルコニア（ZrO_2），アルミナ（Al_2O_3），酸化亜鉛（ＺｎＯ），酸化ゲルマニウム（GeO_2）などが挙げられる。これらは、高い水素発生抑制効果を有する。Al_2O_3を用いると、水素発生が抑制され、サイクル寿命性能と保存性能が向上する。

【００３８】

金属の亜鉛、亜鉛の化合物（例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛）は、水素過電圧が大きく、かつ負極活物質として機能するため、水素発生が抑制され、かつ高容量な負極を実現することができる。また、金属の亜鉛は、電子伝導性に優れているため、導電剤を兼ねることができ、負極の電子伝導性を高めることができる。

【００３９】

添加元素粒子の表面の少なくとも一部を添加元素の酸化物の層又は膜で被覆した複合体粒子を用いても良い。金属酸化物表面の方が金属単体表面よりも水素発生の過電圧を大きくすることができる。特に、Ａｌ粒子の表面の少なくとも一部をアルミナ（Al_2O_3）の層又は膜で被覆した複合体、Ｚｎ粒子の表面の少なくとも一部を酸化亜鉛（ＺｎＯ）の層又は膜で被覆した複合体は、それぞれ、水素過電圧が大きくなるために好ましい。アルミナは、Ａｌをアルマイト処理することで形成することが好ましい。

【００４０】

添加元素を含有する合金の例に、Ｚｎ合金、Ｂｉ－Ｉｎ－Ｐｂ系合金、Ｂｉ－Ｉｎ－Ｃａ系合金、Ｂｉ－Ｉｎ－Ａｌ系合金が含まれる。これらの合金によると、水素発生過電圧を上げることができる。

【００４１】

添加元素は、これを含む粒子を、チタン含有酸化物粒子に混合することにより負極活物質含有層含有させることができる。この添加元素を含む粒子の形状は、特に限定されるものではないが、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。

【００４２】

負極活物質粒子に添加元素含有粒子を混合する場合、混合割合は、下記（１）式を満たすことが望ましい。

【００４３】

$$2\text{重量}\% \leqq \{W_1/W_2\} \times 100 \leqq 50\text{重量}\% \quad (1)$$

（１）式において、W_1は、添加元素含有粒子の重量で、W_2は、負極活物質粒子の重量である。チタン含有酸化物粒子の表面が被覆部で被覆されている場合、W_2は、チタン含有酸化物粒子と被覆部の合計重量である。

【００４４】
添加元素の重量割合を２重量％以上５０重量％以下にすることにより、負極内の電子伝導性が向上され、かつ大幅に水素発生が抑制されることから、リチウムイオンの吸蔵放出をスムーズに進行させることができ、これにより電池の大電流放電性能を高めることができる。重量割合のより好ましい範囲は、３重量％以上３０重量％以下である。
【００４５】
添加元素の重量割合は、以下の方法により測定される。アルゴンを充填したグローブボックス中で二次電池を分解して負極を取り出す。取り出した負極の負極集電体から負極活物質含有層を分離する。負極活物質含有層を水洗又は中性水溶液で洗浄し、乾燥後、添加元素と負極活物質の比重差を利用して添加元素と負極活物質を分離する。分離は、混合粉末を有機溶剤に投入して沈降速度の差から添加元素と負極活物質を分離する方法か、乾式比重選別装置で添加元素と負極活物質を分離する方法で行う。添加元素と負極活物質それぞれの重量を測定して（１）式から添加元素の重量割合を算出する。
【００４６】
また、該添加元素を含む被覆部でチタン含有酸化物粒子の表面の少なくとも一部を被覆することも可能である。被覆方法として、メッキ、蒸着の他、二次電池の電解液に該添加元素を含有させ、充電により電解液中の添加元素をチタン含有酸化物粒子に析出させる方法等を挙げることができる。添加元素を含む被覆部の厚さは、０．０１μｍ以上１μｍ以下が好ましい。この範囲未満であると、水素発生が多くなって寿命性能が低下する可能性がある。一方、この範囲を超えると抵抗が増加して大電流放電性能が低下する恐れがある。より好ましい範囲は０．０１μｍ以上０．５μｍ以下である。また、添加元素を含む被覆部の形状は、粒状、繊維状、層状等にすることができるが、特に限定されるものではない。被覆部の厚さは、走査電子顕微鏡（scanning electron microscope、ＳＥＭ）または透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope、ＴＥＭ）による観察で測定することが可能である。
【００４７】
負極活物質含有層は、添加元素と併せて、酸化チタン（ＴｉＯ，TiO_2）をさらに含有することができる。
【００４８】
負極活物質は、１種類又は２種類以上のチタン含有酸化物を含む。チタン含有酸化物の例に、リチウムチタン酸化物、チタン酸化物、ニオブチタン酸化物、ナトリウムニオブチタン酸化物が含まれる。チタン含有酸化物のＬｉ吸蔵電位は、１Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以上３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以下の範囲であることが望ましい。
【００４９】
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$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$（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、$Li_{2+x}Ti_3O_7$（－１≦ｘ≦３））、$Li_{1+x}Ti_2O_4$（０≦ｘ≦１）、$Li_{1.1+x}Ti_{1.8}O_4$（０≦ｘ≦１）、$Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O_4$（０≦ｘ≦１）、Li_xTiO_2（０＜ｘ≦１）などが含まれる。
【００５０】
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_xTiO_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。
【００５１】
ニオブチタン酸化物の例に、$Li_aTiM_bNb_{2\pm\beta}O_{7\pm\sigma}$（０≦ａ≦５、０≦ｂ≦０．３、０≦β≦０．３、０≦σ≦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。
【００５２】
ナトリウムニオブチタン酸化物の例に、一般式$Li_{2+v}Na_{2-w}M1_xTi_{6-y}$

$_{-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$（$0 \leqq v \leqq 4$、$0 < w < 2$、$0 \leqq x < 2$、$0 < y \leqq 6$、$0 \leqq z < 3$、$-0.5 \leqq \delta \leqq 0.5$、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。

【００５３】

好ましいチタン含有酸化物に、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。各チタン含有酸化物は、Ｌｉ吸蔵電位が１．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以下の範囲であるため、リチウムイオンを含む水溶液の電解液と組み合わせることで水素発生抑制効果を高めることができる。これにより、負極が効率良くリチウムイオンを吸蔵放出することができる。水素発生抑制効果は、アナターゼ構造のチタン酸化物が最も優れており、次いで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、ニオブチタン酸化物がつづく。また、これらチタン含有酸化物を用いることで、負極集電体に銅箔の代わりに正極集電体と同じアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を用いることができ、軽量化と低コスト化を実現できる。また、バイポーラ構造の電極構造に有利となる。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を小さくすることができる。

【００５４】

負極活物質は、粒子の形態で負極活物質含有層に含有される。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。

【００５５】

負極活物質の二次粒子の平均粒子径（直径）は、５μｍ以上にすることが好ましい。より好ましくは７μｍ以上２０μｍ以下である。この範囲であると、水素発生を抑制する効果を高めることができる。

【００５６】

二次粒子の平均粒子径が５μｍ以上の負極活物質は、例えば、以下の方法で得られる。活物質原料を反応合成して平均粒子径１μｍ以下の活物質プリカーサーを作製した後、焼成処理を行い、ボールミルやジェトミルなどの粉砕機を用いて粉砕処理を施し、次いで焼成処理において、活物質プリカーサー（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。

【００５７】

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、活物質内部でのリチウム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）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、非水電解質の分布が負極に偏って正極での電解質の枯渇を招く恐れがあることから、下限値は０．００１μｍ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。

【００５８】

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

【００５９】

負極活物質含有層（集電体を除く）の比表面積は、３ｍ^2／ｇ以上５０ｍ^2／ｇ以下の範囲であることが望ましい。比表面積のより好ましい範囲は、５ｍ^2／ｇ以上５０ｍ^2／ｇ以下である。負極活物質含有層は、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。

【００６０】

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、負極と非水電解質との親和性に優れ、かつ高密度な負極を得ることができる。多孔度のさらに好ましい範囲は、２５～４０％である。

【００６１】

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。添加元素に亜鉛粒子を用いると、亜鉛粒子が導電剤を兼ねるため、導電剤が不要になる。また、亜鉛粒子は負極活物質として機能する。よって、添加元素に亜鉛粒子を用いると、水素発生が抑制され、電子伝導性に優れ、かつ高容量な負極を実現することができる。

【００６２】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ素系ゴム、スチレンブタジェンゴム、コアシェルバインダーなどが挙げられる。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。

【００６３】

負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質８０～９５重量％、導電剤３～１８重量％、結着剤２～７重量％の範囲にすることが好ましい。

【００６４】

負極は、例えば、負極活物質、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、加熱プレスなどのプレスを施すことにより作製される。

【００６５】

３）正極

この正極は、正極集電体と、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活物質含有層とを有する。

【００６６】

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。正極活物質の例には、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムフッ素化硫酸鉄、オリビン結晶構造のリン酸化合物（例えば、Li_xFePO_4（$0 \leqq x \leqq 1$）、Li_xMnPO_4（$0 \leqq x \leqq 1$））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。

【００６７】

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$Li_xMn_2O_4$（$0 < x \leqq 1$）、Li_xMnO_2（$0 < x \leqq 1$）などのリチウムマンガン複合酸化物、例えば$Li_xNi_{1-y}Al_yO2$（$0 < x \leqq 1$、$0 < y \leqq 1$）などのリチウムニッケルアルミニウム複合酸化物、例えばLi_xCoO_2（$0 < x \leqq 1$）などのリチウムコバルト複合酸化物、例えば$Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$（$0 < x \leqq 1$、$0 < y \leqq 1$、$0 \leqq z \leqq 1$）などのリチウムニッケルコバルト複合酸化物、例えば$Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$（$0 < x \leqq 1$、$0 < y \leqq 1$）などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば$Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$（$0 < x \leqq 1$、$0 < y < 2$）などのスピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、例えばLi_xFePO_4（$0 < x \leqq 1$）、$Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$（$0 < x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$）、Li_xCoPO_4（$0 < x \leqq 1$）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Li_xFeSO_4F（$0 < x \leqq 1$））が挙げられる。

【００６８】

リチウムニッケル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、リチウムマンガンコバルト複合酸化物によると、高温環境下での非水電解質との反応を抑制することができ、電池寿命を大幅に向上することができる。$Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$（$0 \leqq x \leqq 1.1$、$0 \leqq y \leqq 0.5$、$0 \leqq z \leqq 0.5$、より好ましく

は０＜ｘ≦１．１、０＜ｙ≦０．５、０＜ｚ≦０．５）で表せる複合酸化物は、高温耐久寿命に有利である。

【００６９】

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。

【００７０】

正極活物質の一次粒子の平均粒子径（直径）は１μｍ以下、より好ましくは０．０５～０．５μｍである。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。

【００７１】

正極活物質粒子が二次粒子と単独の一次粒子とが混在した形態を取る場合、正極活物質粒子の平均粒子径は、０．８μｍ以上１５μｍ以下にすることが好ましい。

【００７２】

正極集電体には、箔、多孔体、メッシュを用いることが好ましい。正極集電体を構成する導電性材料の例に、ニッケル、ステンレス、鉄、銅、アルミニウムなどの金属、アルミニウム合金が含まれる。

【００７３】

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１μｍ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。

【００７４】

活物質と導電剤を結着させるための結着剤としては、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）、フッ素系ゴムなどが挙げられる。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。

【００７５】

正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比については、正極活物質は８０重量％以上９５重量％以下、導電剤は３重量％以上１８重量％以下、結着剤は２重量％以上７重量％以下の範囲にすることが好ましい。導電剤については、３重量％以上であることにより上述した効果を発揮することができ、１８重量％以下であることにより、高温保存下での導電剤表面での非水電解質の分解を低減することができる。結着剤については、２重量％以上であることにより十分な電極強度が得られ、７重量％以下であることにより、電極の絶縁部を減少させることが出来る。

【００７６】

正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を正極集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。正極プレス圧力は、０．１５ｔｏｎ／ｍｍ～０．３ｔｏｎ／ｍｍの範囲が好ましい。この範囲であると正極活物質含有層と正極集電体との密着性（剥離強度）が高まり、かつ正極集電体の伸び率が２０％以下となり好ましい。

【００７７】

４）セパレータ

正極と負極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１０μｍ以下が好ましい。繊維径を１０μｍ以下にすることで、セパレータの電解質に対する親和性が向上して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３μｍ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。

【００７８】

セパレータは、厚さが２０μｍ以上１００μｍ以下、密度が０．２ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９ｇ／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。

【００７９】

５）容器

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

【００８０】

金属製容器としては、ニッケル、鉄、ステンレス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。

【００８１】

樹脂製容器、金属製容器それぞれの板厚は、１ｍｍ以下にすることが望ましく、さらに好ましい範囲は０．５ｍｍ以下である。さらに好ましい範囲は０．３ｍｍ以下である。また、板厚の下限値は、０．０５ｍｍにすることが望ましい。

【００８２】

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、０．５ｍｍ以下である。より好ましい範囲は０．２ｍｍ以下である。また、ラミネートフィルムの厚さの下限値は、０．０１ｍｍにすることが望ましい。

【００８３】

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

【００８４】

本発明に係る二次電池の一例を図１～図４を参照して説明する。

【００８５】

図１及び図２に、金属製容器を用いた二次電池の一例を示す。

【００８６】

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。非水電解質（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が電気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が電気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と電気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。

【００８７】

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二次電池の一例を示す。

【００８８】

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に電気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に電気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。

【００８９】

図１～図４に示す二次電池には、容器内に発生した水素ガスを外部に放出させるための安全弁を設けることができる。安全弁は、内圧が設定値よりも高くなった場合に作動し、内圧が低下すると封止栓として機能する復帰式、一度作動すると封止栓としての機能が回復しない非復帰式のいずれでも使用可能である。また、図１～図４に示す二次電池は、密閉式であるが、水素ガスを水に戻す循環システムを備える場合には開放系とすることが可能である。

【００９０】

第１の実施形態によれば、Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む負極と、水を含む溶媒とリチウムイオンとを含む電解質とを備えるため、水素発生が抑制されて効率良くリチウムイオンが負極に吸蔵放出されることが可能となる。その結果、水系電解質を含む二次電池のサイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能を向上することができる。

【００９１】

（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の実施形態の二次電池を用いることができる。

【００９２】

組電池の例には、電気的に直列又は並列に接続された複数の単位セルを構成単位として含むもの、電気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気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。

【００９３】

組電池は、筐体に収容されていても良い。筐体は、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなる金属缶、プラスチック容器等が使用できる。また、容器の板厚は、０．５ｍｍ以上にすることが望ましい。

【００９４】

二次電池の複数個を電気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気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気的に直列又は並列接続するものが含まれる。前者の具体例は、複数個の二次電池の正極端子と負極端子を金属製のバスバー（例えば、アルミニウム、ニッケル、銅）で接続するものである。後者の具体例は、１個の筐体内に複数個の電極群を隔壁により電気化学的に絶縁した状態で収容し、これら電極群を電気的に直列接続するものである。電気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。

【００９５】
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二次電池（例えば図１，図２）３２$_1$～３２$_5$を単位セルとして複数備える。電池３２$_1$の正極導電タブ８と、その隣に位置する電池３２$_2$の負極導電タブ９とが、リード３３によって電気的に接続されている。さらに、この電池３２$_2$の正極導電タブ８とその隣に位置する電池３２$_3$の負極導電タブ９とが、リード３３によって電気的に接続されている。このように電池３２$_1$～３２$_5$間が直列に接続されている。
【００９６】
第２の実施形態の組電池によれば、第１の実施形態に係る二次電池を含むため、サイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に優れた組電池を実現することができる。また、第１の実施形態に係る二次電池は、鉛蓄電池との互換性に優れている。そのため、５つの二次電池が直列接続された組電池を鉛蓄電池の代替電源として使用することが可能である。
【００９７】
（第３の実施形態）
第３の実施形態によれば、第１の実施形態の二次電池を少なくとも一つと、二次電池の充放電を制御するための回路部とを含む電池パックを提供することができる。複数の二次電池から組電池を形成する場合、第２の実施形態の組電池を使用することができる。
【００９８】
電池パックは、自動車等の車両や電子機器に搭載される前から、回路部が二次電池に接続されていても良いが、実施形態の電池パックは、自動車等の車両が備える回路部を二次電池に接続したものを包含する。
【００９９】
電池パックの例を図６を参照して説明する。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$_1$～４３$_5$が電気的に直列に接続されたものである。二次電池４３$_1$～４３$_5$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$_1$～４３$_5$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$_1$～４３$_5$のいずれかの正極端子１２と電気的に接続され、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$_1$～４３$_5$のいずれかの負極端子１３と電気的に接続され、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。
【０１００】
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。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気的に直列に接続されている。
【０１０１】
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及び外部機器への通電用端子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。
【０１０２】
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に挿入されて電気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に挿入されて電気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。

【０１０３】

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と外部機器への通電用端子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。

【０１０４】

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、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート６８がそれぞれ配置されている。

【０１０５】

組電池５５は、各保護シート６８およびプリント配線基板５６と共に収納容器６９内に収納される。すなわち、収納容器６９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６８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５６が配置される。組電池５５は、保護シート６８およびプリント配線基板５６で囲まれた空間内に位置する。蓋７０は、収納容器６９の上面に取り付けられている。

【０１０６】

なお、組電池５５の固定には粘着テープ５４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。

【０１０７】

図７、図８では単位セル５１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。組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

【０１０８】

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、鉄道用車両等の車載用、及び定置用電池などが挙げられる。特に、車載用が好適である。

【０１０９】

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の実施形態の二次電池を含むため、サイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に優れた組電池を実現することができる。よって、実施形態によれば、車両用スタータ電源として使用されている鉛電池の代替電源として、あるいはハイブリッド車に搭載する車載用二次電池として好適な組電池及び電池パックを提供することが可能になる。

【０１１０】

（第４の実施形態）

安全性を鑑みて水系溶媒の電解液を用いた場合、非水系のリチウムイオン電池（非水電解質電池）と同様な３～４Ｖ程度の電池電圧を得ることが難しい。水系溶媒を用いた場合には、負極での電気分解による水素発生を回避するため、LiV_2O_4や$LiTi_2(PO_4)_3$などといった比較的作動電位の高い負極材料を使用する必要がある。そのため、水系のリチウムイオン電池では電池電圧は２Ｖ程度に留まり、非水系リチウムイオン電池と比較してエネルギー密度が低い。

【０１１１】
また、水系リチウムイオン電池の電池電圧を高くするために$Li_4Ti_5O_{12}$などといった作動電位の低い負極材料を使用した場合には、負極での水素発生が顕著になり、かえって安全性が低下するだけでなく、発生した水素に起因して電池性能が低下し得る。
【０１１２】
以下、実施形態について、図面を参照しながら説明する。
【０１１３】
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、集電体とチタン含有酸化物を含む負極活物質とを含む。集電体と負極活物質との少なくとも一方はその表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む被覆層を有する。電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。
【０１１４】
水系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池では、負極において集電体（負極集電体）及び活物質（負極活物質）が水素発生の反応場となり得る。また、負極が導電剤（負極導電剤）を含んでいる場合は、この負極導電剤においても水素が発生し得る。上記した構成によれば、負極において水素発生の反応場となる集電体及び／又は活物質の粒子のそれぞれについて、表面の少なくとも一部に触媒活性の低い被膜（被覆層）が配置されていることで、水素発生を抑制できる。また、負極に導電剤を含んだ場合は、導電剤の粒子表面の一部に触媒活性の低い皮膜を配置することで、水素発生を抑制し得る。
【０１１５】
電解液の溶媒として水系溶媒ではなく有機溶媒などの非水系溶媒を用いた非水電解質電池では、水素発生の抑制とは異なる効果を得るために負極活物質粒子の表面上に、例えば亜鉛（Ｚｎ）や銅（Ｃｕ）を含んだ被覆層を形成する例が報告されている。例えば、シリコン系材料やスズ系材料などといった合金系の材料を活物質として用いた場合は、この活物質の表面を金属材料の層で被覆することで、充放電に伴う当該活物質の体積膨張などの形状変化とそれに伴う活物質の微細化とを抑制することができる。また、短絡の原因となり得る活物質表面においてのリチウム塩の生成を抑制できる。
【０１１６】
上述したとおり、水系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池に含まれている負極においては、負極活物質に加え、負極集電体及び負極導電剤も水素発生の反応場となり得る。そのため、実施形態では、負極活物質と負極集電体との両方の表面に上記した被覆層が配置されていることが好ましい。負極導電剤を含んでいる場合には、負極活物質と負極集電体と負極導電剤とのそれぞれが、その表面の少なくとも一部に被覆層が形成されていることがより好ましい。このように、被覆層によってそれぞれの反応場における水の電気分解を抑制することができる。なお、当然ではあるが、水系溶媒を含んでいない水系電池では、水の電気分解について留意する必要がなく、活物質と非水電解質との副反応について着目すればよい。
【０１１７】
実施形態によれば、負極での水の電気分解を抑制することができるため、水系溶媒を含んだ電解液と低電位で作動する負極活物質とを用いた電池を動作させた場合でも、水素発生を抑制できる。その結果、リチウムイオン二次電池における自己放電を抑制することができるため、電池の充放電効率および充放電サイクル寿命を向上させることができる。従って、実施形態の構成により、電解液に水系溶媒を用いることで安全性を高めるとともに、優れた充放電効率およびサイクル寿命を示すリチウム二次電池を実現することができる。
【０１１８】
以下、実施形態に係るリチウム二次電池の各構成について説明する。
【０１１９】
１）負極

負極は、集電体（負極集電体）と負極活物質を含んだ負極合剤層（負極活物質含有層）とを含む。

【０１２０】

集電体は、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル、チタン、および鉄からなる群より選択される少なくとも１種の金属を含み得る。これらのうち、水素過電圧が高い亜鉛を含むことが好ましい。集電体は、これらのうち１種の金属を含むこともでき、或いは２種以上の金属を含むこともできる。例えば、ステンレスなどの合金を用いることもできる。また、集電体は、例えばこれらの金属を含む基板であり得る。集電体としての基板は、例えばこれらの金属からなる金属箔である。また、集電体としての基板は、例えばこれらの金属を含んだ合金からなる箔である。

【０１２１】

また、集電体の形状としては、箔以外にも、例えばメッシュや多孔体などが挙げられる。エネルギー密度や出力向上のためには、体積が小さく、表面積が大きい箔の形状が望ましい。

【０１２２】

また、集電体の表面の少なくとも一部に、炭素含有被膜や高分子被膜、並びに酸化物被膜などといった被膜が形成されていることが好ましい。このような被膜が集電体の表面上に存在すると、水素発生をさらに抑制する効果が期待できる。また、このような被膜は、例えば集電体おいて、上記した金属を含む基板を被覆し得る。

【０１２３】

負極活物質は、チタン含有酸化物を含む。チタン含有酸化物の例に、チタン酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブチタン酸化物、ナトリウムニオブチタン酸化物が含まれる。チタン含有酸化物のＬｉ挿入電位は、１Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以上３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以下の範囲であることが望ましい。負極活物質は、これらチタン含有酸化物を１種、または２種以上含むことができる。

【０１２４】

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、充電前の組成をTiO_2、充電後の組成をLi_xTiO_2（ｘは$0 \leqq x \leqq 1$）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。

【０１２５】

リチウムチタン酸化物の例に、スピネル構造のリチウムチタン酸化物（例えば一般式$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$（ｘは$-1 \leqq x \leqq 3$））、ラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物（例えば、$Li_{2+x}Ti_3O_7$（$-1 \leqq x \leqq 3$））、$Li_{1+x}Ti_2O_4$（$0 \leqq x \leqq 1$）、$Li_{1.1+x}Ti_{1.8}O_4$（$0 \leqq x \leqq 1$）、$Li_{1.07+x}Ti_{1.86}O_4$（$0 \leqq x \leqq 1$）、Li_xTiO_2（$0 < x \leqq 1$）などが含まれる。また、リチウムチタン酸化物は、例えばこれらスピネル構造またはラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物に異種元素が導入されているリチウムチタン複合酸化物を含む。

【０１２６】

ニオブチタン酸化物の例に、$Li_aTiM_bNb_{2\pm\beta}O_{7\pm\sigma}$（$0 \leqq a \leqq 5$、$0 \leqq b \leqq 0.3$、$0 \leqq \beta \leqq 0.3$、$0 \leqq \sigma \leqq 0.3$、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、並びに一般式$Ti_{1-x}M_{x+y}Nb_{2-y}O_{7-\delta}$（$0 \leqq x < 1$、$0 \leqq y < 1$、ＭはＭｇ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｗ，Ｔａ，及びＭｏからなる群より選択される少なくとも一つを含む）で表されるものが含まれる。

【０１２７】

ナトリウムニオブチタン酸化物の例に、一般式$Li_{2+v}Na_{2-w}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$（$0 \leqq v \leqq 4$、$0 < w < 2$、$0 \leqq x < 2$、$0 < y < 6$、$0 \leqq z < 3$、$y+z < 6$、$-0.5 \leqq \delta \leqq 0.5$、Ｍ１はＣｓ，Ｋ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｃａからなる群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，Ｆ

ｅ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ａｌからなる群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。

【０１２８】

負極活物質は、例えば粒子の形態で負極合剤層に含まれる。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と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。

【０１２９】

負極合剤層は、負極集電体の片面または両面に配置することができる。また、負極合剤層は、上記負極活物質に加え、導電剤及び結着剤をさらに含んでいてもよい。

【０１３０】

導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブのような炭素質物が含まれる。これらの炭素質物を単独で用いてもよいし、或いは複数の炭素質物を用いてもよい。また、導電剤は粒子の形態で負極合剤層に含まれ得る。

【０１３１】

結着剤は、活物質、導電剤、及び集電体を結着させる。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ素系ゴム、アクリル樹脂、及びカルボキシメチルセルロースなどのセルロースなどが含まれる。

【０１３２】

負極合剤層における負極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、負極活物質が３０重量％以上９６重量％以下、負極導電剤が２重量％以上６０重量％以下、結着剤が２重量％以上３０重量％以下の範囲であることが好ましい。導電剤が２重量％未満であると、負極合剤層の集電性能が低下し、電池の大電流性能が低下する恐れがある。また、結着剤が２重量％未満であると、負極合剤層と負極集電体の結着性が低下し、サイクル性能が低下する恐れがある。一方、高容量化の観点から、導電剤及び結着剤はそれぞれ６０重量％以下、３０重量％以下であることが好ましい。

【０１３３】

実施形態において、上記した負極集電体と負極活物質と導電剤との少なくとも何れか一つについて、その表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種を含む被覆層が存在する。これらの中でも、Ｚｎ，Ｉｎ，Ｐｂ，及びＨｇの何れかを一種以上含む被覆層が水の電気分解の抑制の観点から好ましい。

【０１３４】

被覆層は、例えば２ｎｍ以上５μｍ以下の厚さ（層厚）を有する。被覆層の厚さが１００ｎｍ以下である場合は、電極内に存在する空隙の内部あるいは活物質表面において、良好なＬｉ拡散性を維持できるため好ましい。また、被覆層は、この範囲の膜厚を有し、負極集電体及び／又は負極活物質及び／又は導電剤の表面に形成された被膜であり得る。

【０１３５】

また、被覆層は、Ｚｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素からなる金属の相を含み得る。また、被覆層は、これらの元素を含む合金の相を含むこともできる。さらに、これらの元素の酸化物の相及び／又は水酸化物の相を含むことができる。被覆層の全体がこれらの相の何れか一種で構成されていてもよく、或いは被覆層において二種以上の相が混在していてもよい。酸化物は、水素発生反応に対して触媒活性が低いため、被覆層が酸化物の相を含んでいることがより好ましい。

【０１３６】

被覆層は、負極集電体と負極活物質粒子と導電剤粒子とのそれぞれについて、その全表面を被覆していてもよく、或いは、部分的に被覆していてもよい。それぞれの表面について、被覆層が全体を被覆せずに点在している場合にも、水素発生の副反応を抑制する効果

が期待できる。負極集電体と負極活物質粒子と導電剤粒子とのそれぞれについて、被覆層によるその表面積の被覆率は、１０％以上１００％以下であることが好ましい。それぞれの被覆率が６０％以上であることがより好ましい。それぞれについて、表面全体が均一に被覆されていることがさらに好ましい。

【０１３７】

自己放電抑制の観点から、負極集電体と負極活物質粒子と導電剤粒子とのうち、負極活物質粒子が被覆層を有することが最も効果的である。負極活物質がその表面に被覆層を有さない場合は、電池を充電した際に、水系溶媒と活物質間で酸化還元反応が生じ得る。この酸化還元反応により、外部回路を経由することなく電池内部で電子授受が起こる。これにより活物質が放電されてしまう。活物質粒子が被覆層を有している場合には、自己放電を効果的に抑制できる。

【０１３８】

負極活物質粒子に加え、負極集電体および導電剤粒子のそれぞれについても、その表面に被覆層を有することがより好ましい。これは、上述したように、導電性を有する集電体や導電剤のような部材の表面では充電時に水の電気分解が発生するためである。これらの部材の表面に被覆層を配置することで、この副反応を効果的に抑制することができる。

【０１３９】

被覆層は、例えば後述する方法により作製した負極に対し電析を行うことで形成することができる。電析処理としては、例えば負極単体に対してめっき浴を用いて行う、或いは、電池に組み込んだ負極に対し、電解液に含まれる添加剤の反応を利用して行うことができる。いずれの場合も、被覆層の構成元素を溶解させた溶液中で、構成元素が析出する所定の電位以下で電流を印可することで被覆が施される。

【０１４０】

めっき浴を用いて被覆層を形成する場合は、例えば、以下に示す条件で負極にめっき処理を行うことによって、負極中の負極集電体と負極活物質と導電剤とのそれぞれの表面に亜鉛の金属相を含むめっきが形成される：

$ZnCl_2$	：	３０－１００　ｇ／Ｌ
Ｚｎ	：	１５－５０　ｇ／Ｌ
NH_4Cl	：	１００－１５０ｇ./Ｌ
ｐＨ	：	４．５－６．０
浴温	：	２０－３５℃
電流密度	：	１－１０Ａ／ｄｍ^2

ここで、具体例として亜鉛を含む被覆層を形成する例を示したが、めっき処理に用いるめっき浴の条件や処理条件などを、形成する被覆層の組成に応じて適宜変更できる。また、めっき浴には、均一電着性の観点から添加剤としてクエン酸や、サッカリン、ポリビニルアルコール等といった添加剤を加えることが好ましい。これらの添加剤を加えることで、電析のむらを抑制し、均一な被覆層を形成することができる。

【０１４１】

プロセス簡略化の観点からは、電解液に構成元素（上記したＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される１つ以上、等）を含む化合物を添加することで、電池の充電時の電流を利用して被覆層の形成を行うことが好ましい。例えば、上記構成元素の塩化物や硫酸塩などを電解液に１ｍＭ以上１００ｍＭ以下の割合で添加することで、チタン酸化物負極が動作する電位範囲での充放電により被覆層を形成できる。また、被覆層の構成元素となる元素からなる金属を集電体に含ませることで、当該元素の集電体からの溶出、再析出を利用して被覆層を形成することもできる。

【０１４２】

なお、上述したようなリチウムの挿入および脱離反応の電位が－１．０Ｖより低い（ｖｓ．ＳＣＥ）、より好ましくは－１．１Ｖ以下（ｖｓ．ＳＣＥ）と比較的低電位な負極活物質を用いた場合には、その作動電位の範囲内で充放電を行った際、例えば亜鉛の酸化還元平衡電位である－０．７６Ｖより大幅に卑な電位を負極に印可することができる。その

ため、上述したようにＬｉの挿入・脱離電位が低い負極活物質を用いることで、通常の充放電によって、上記のような電析による被覆層形成が可能である。その一方で、バナジウム系の活物質などＬｉの挿入および脱離反応の電位が－１．０Ｖ以上（ｖｓ．ＳＣＥ）である化合物を負極活物質として用いた場合には、その作動範囲において充放電をしても被覆層を形成できない。

【０１４３】

以上のような電析を用いることで、負極活物質と負極集電体と導電剤との各部材の表面上に被覆層を形成することができる。

【０１４４】

負極活物質と負極集電体と導電剤との各々の部材について、その表面に被覆層を形成させる場合は、湿式法により各部材と被覆層の構成元素を含む化合物を混合し、焼成するプロセスが一例として挙げられる。具体的な一例として、負極活物質としてのチタン酸リチウム粉末に酸化亜鉛の被膜を形成する場合を以下に示す。当然、負極に用いる活物質、被覆層の組成、また、被覆対象の部材および部材の形態などに応じて、用いる材料や条件などを適宜変更できる。

【０１４５】

まず、０．１Ｍの硫酸亜鉛水溶液中に、チタン酸リチウム粉末を含浸させて、撹拌しながら０．１Ｍの炭酸ナトリウム水溶液を滴下する。これにより得られた白色の塩基性炭酸亜鉛とチタン酸リチウム粉末の混合物沈殿を水洗し、続いて乾燥する。その後、洗浄した混合粉末を１４０℃－３５０℃程度の温度にて焼成する。これによりその表面が酸化亜鉛で被覆されたチタン酸リチウムの粉末を製造できる。同様な手法により導電剤粒子や、集電体の表面を被覆することもできる。

【０１４６】

また、各部材に対してメカノケミカル法により被膜を形成することもできる。例えば、亜鉛の粉末とチタン酸リチウム粒子をボールミルに投入し、アセトンやエタノール等を分散媒として混合する。これにより、物理的な圧力により亜鉛被膜がチタン酸リチウム表面に形成される。この手法は、導電剤粒子にも適用することができる。ここで、具体例として負極活物質としてのチタン酸リチウムの粒子に対し、亜鉛を含む被覆層を形成する方法を説明したが、負極に用いる活物質、被覆層の組成、また、被覆対象の部材および部材の形態などに応じて、用いる材料や条件などを適宜変更できる。

【０１４７】

負極は、例えば次の方法により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溶媒に懸濁してスラリーを調製する。次いで、このスラリーを負極集電体の片面又は両面に塗布する。負極集電体上の塗膜を乾燥することにより負極合剤層を形成する。その後、負極集電体とその上に形成された負極合剤層とにプレスを施す。或いは、負極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、負極合剤層として用いることもできる。

【０１４８】

このようにして負極を作製する際、負極活物質、導電剤、及び負極集電体の各部材のそれぞれについて、例えば上述した方法により各々被覆層を形成したものを用いてもよい。或いは、これらの部材として被覆層を有さないものを用いて負極を作製した後、上述した方法により得られた負極に被覆層を形成してもよい。

【０１４９】

＜被覆層の分析＞

被覆層の組成及び厚さ（層厚）は、例えば走査型透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ：Scanning Transmission Electron Microscope）による観察を行うことで分析できる。ＳＴＥＭの一例として、日立ハイテクノロジーズ製ＨＤ２３００Ａを用いることができる。被覆層の厚さは、例えば加速電圧２００ｋＶで測定を行い、被覆層を有する対象の部材（集電体、活物質粒子、又は導電剤粒子）と被覆層とのコントラスト差から定量することができる。被覆層の組成は、例えば加速電圧２００ｋＶで測定を行い、エネルギー分散Ｘ線分光（ＥＤＳ：Energy dispersive X-ray spectrometry）分析により定量することができる。ＳＴ

ＥＭによる測定を行う際は先ず、測定試料（被覆層を有する各部材）を集束イオンビーム（ＦＩＢ：Focused Ion Beam）加工により０．１μｍまで薄片化し、最表面を保護するためにＣ膜及びW膜を形成する。このように処理したサンプルに対して、２０万倍の観察倍率にて観察を行う。このとき、被覆層と部材（集電体、活物質粒子、又は導電剤粒子）とで組成の差分がコントラストとして得られ、被覆層の厚さの定量ができる。また、被覆層の組成に関してはＥＤＳにより分析を行うことができる。なお、被覆層の厚さが１００ｎｍ以上と厚い場合など、測定対象の状態に応じて観察しやすい倍率に適宜調製して同様の観察を行う。

【０１５０】

また、各部材の表面における被覆層の被覆率の定量もＥＤＳ分析により行うことができる。集電体における被覆率は、集電体（例えば箔を構成する金属）と被覆層の構成元素との存在比率から定量を行う。同様に、導電剤の被覆率は導電剤（例えば炭素質物）と被覆層の構成元素との存在比率から、活物質の被覆率は活物質の構成元素と被覆層の構成元素との存在比率から定量する。

【０１５１】

２）正極

正極は、正極集電体と正極合剤層（正極活物質含有層）とを含むことができる。正極合剤層は、正極集電体の片面若しくは両面に形成され得る。正極合剤層は、正極活物質と、任意に導電剤及び結着剤を含むことができる。

【０１５２】

正極活物質としては、例えばリチウムの挿入および脱離が可能な化合物を用いることができる。正極活物質は、例えばリチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルトアルミニウム複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、リチウムマンガンコバルト複合酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムフッ素化硫酸鉄、オリビン結晶構造のリン酸化合物（例えば、Li_xFePO_4（０≦ｘ≦１）、Li_xMnPO_4（０≦ｘ≦１））などを含む。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。

【０１５３】

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$Li_xMn_2O_4$（０＜ｘ≦１）、Li_xMnO_2（０＜ｘ≦１）などのリチウムマンガン複合酸化物、例えば$Li_xNi_{1-y}Al_yO_2$（０＜ｘ≦１、０＜ｙ≦１）などのリチウムニッケルアルミニウム複合酸化物、例えばLi_xCoO_2（０＜ｘ≦１）などのリチウムコバルト複合酸化物、例えば$Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO_2$（０＜ｘ≦１、０＜ｙ≦１、０≦ｚ≦１）などのリチウムニッケルコバルト複合酸化物、例えば$Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$（０＜ｘ≦１、０＜ｙ≦１）などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、例えば$Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$（０＜ｘ≦１、０＜ｙ＜２）などのスピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物、例えばLi_xFePO_4（０＜ｘ≦１）、$Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$（０＜ｘ≦１、０≦ｙ≦１）、Li_xCoPO_4（０＜ｘ≦１）などのオリビン構造を有するリチウムリン酸化物、フッ素化硫酸鉄（例えばLi_xFeSO_4F（０＜ｘ≦１））が挙げられる。

【０１５４】

これら正極活物質は、１種を単独で用いてもよく、或いは２種以上を用いることもできる。また、正極活物質は、上記したものの中でも、$LiFePO_4$、$LiMn_2O_4$、および$LiCoO_2$からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。これらの材料であれば、作動電位が高くなりすぎないため水系溶媒の酸化分解を抑制できる。

【０１５５】

正極合剤層の含むことのできる導電剤は、負極合剤層の含むことのできるものと同様の導電剤を含む。即ち、導電剤の例には、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、及びカーボンナノチューブのような炭素質物が含まれる。これ

らの炭素質物を単独で用いてもよいし、或いは複数の炭素質物を用いてもよい。

【０１５６】

また、負極合剤層におけると同様に、結着剤は、正極合剤層において活物質、導電剤、及び集電体を結着させる。正極合剤層の含むことのできる結着剤は、負極合剤層の含むことのできるものと同様の結着剤を含む。即ち、結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ素系ゴム、アクリル樹脂、及びカルボキシメチルセルロースなどのセルロースなどが含まれる。

【０１５７】

正極合剤層における正極活物質と導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質が３０重量％以上９５重量％以下、導電剤が３重量％以上６０重量％以下、及び結着剤が２重量％以上３０重量％以下の範囲であることが好ましい。導電剤の配合比が３重量％以上であると、正極の導電性を確保することができる。導電剤の配合比が１８重量％以下であると、高温保存下での導電剤表面での電解液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％以上であると、十分な電極強度が得られる。結着剤の配合比が３０重量％以下であると、正極中の絶縁材料である結着剤の配合量が減少するため、内部抵抗を減少できる。

【０１５８】

正極集電体には、負極集電体と同様に、炭素含有被膜や高分子被膜、並びに酸化物被膜などといった被膜が形成されていてもよい。正極集電体がこのような被膜を有する場合は、電解液中の水系溶媒による正極集電体の腐食を抑制できるため好ましい。

【０１５９】

正極は、例えば次の方法により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溶媒に懸濁してスラリーを調製する。次いで、このスラリーを正極集電体の片面又は両面に塗布する。正極集電体上の塗膜を乾燥することにより正極合剤層を形成する。その後、正極集電体とその上に形成された正極合剤層とにプレスを施す。或いは、正極活物質、導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極合剤層として用いることもできる。

【０１６０】

３）電解液

電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。また、電解液は、NO_3^-、Cl^-、$LiSO_4^-$、SO_4^{2-}、OH^-、ＴＦＳＩ$^-$｛ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン；$[N(SO_2CF_3)_2]^-$｝、ＦＳＩ$^-$｛リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドイオン；$[N(SO_2F)_2]^-$｝、及びＢＯＢ$^-$｛ビスオキサレートボラートイオン；$[B(C_2O_4)_2]^-$｝からなる群より選択される少なくとも１種のアニオンを含む。電解液中に含まれるこれらのアニオンは、１種でもよく、或いは、２種以上のアニオンが含まれていてもよい。

【０１６１】

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。

【０１６２】

電解質としては、水系溶媒に溶解したときに解離して上記アニオンを生じさせるものである第２の電解質を用いることができる。特に、Ｌｉイオンと上記アニオンとに解離するリチウム塩が好ましい。このようなリチウム塩としては、例えば$LiNO_3$、ＬｉＣｌ、Li_2SO_4、ＬｉＯＨ、ＬｉＴＦＳＩ［リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド；$LiN(SO_2CF_3)_2$］、ＬｉＦＳＩ［リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド；$LiN(SO_2F)_2$］、ＬｉＢＯＢ［リチウムビスオキサレートボラート；$LiB(C_2O_4)_2$］などを挙げることができる。

【０１６３】

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

【０１６４】

NO_3^-及び／又はCl^-を含む電解液は、NO_3^-及びCl^-それぞれについて０．１Ｍ－１０Ｍ程度の幅広いアニオン濃度の範囲で用いることができる。イオン伝導度の観点から、これらのアニオンの濃度が３－９Ｍと高いことが好ましい。NO_3^-またはCl^-を含む電解液のアニオン濃度が８－９Ｍであることがより好ましい。

【０１６５】

$LiSO_4^-$及び／又はSO_4^{2-}を含む電解液は、$LiSO_4^-$及びSO_4^{2-}それぞれについて０．０５Ｍ－２．５Ｍ程度のアニオン濃度の範囲で用いることができる。イオン伝導度の観点から、これらのアニオンの濃度が１．５Ｍ－２．５Ｍと高いことが好ましい。

【０１６６】

電解液中のOH^-濃度は、10^{-14}Ｍ－０．１Ｍであることが望ましい。

【０１６７】

BOB^-を含む電解液は、０．１Ｍ－５Ｍ程度のアニオン濃度の範囲で用いることができる。ただし、BOB^-は加水分解するため、電解液中では一部シュウ酸イオンとして存在する。安定性や分解後の溶解度を考慮すると、アニオンの濃度は０．１Ｍ－１．０Ｍであることが好ましい。

【０１６８】

$TFSI^-$及び／又はFSI^-含む電解液は、$TFSI^-$及びFSI^-それぞれについて０．１Ｍ－２１Ｍ程度のアニオン濃度の範囲で用いることができる。副反応抑制の観点から、これらのアニオンの濃度がそれぞれ１５Ｍ－２１Ｍであることが好ましい。

【０１６９】

また、電解液には、負極が含む被覆層を上述した電池の充放電による電析にて形成する際の原料物質としてＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，Ｂｉからなる群から選択される少なくとも一種を含む塩化物、硫酸塩、又は硝酸塩などの添加剤を含むことができる。なかでも水素過電圧の高いＺｎ，Ｉｎ，Ｐｂ，Ｈｇからなる群から選択される少なくとも一種を含む添加剤を用いて被覆層を形成することが水の電気分解抑制の観点から好ましい。上記の添加剤の濃度としては２ｍＭ以上５０ｍＭ以下が好ましい。添加剤濃度が５ｍＭ以上であることがより好ましい。濃度２ｍＭ以上であれば充放電による被覆層の形成が促進される。また、濃度が５０ｍＭ以下であれば過剰な電析を抑制できる。

【０１７０】

更に、電析による表面被膜形成の安定化の観点から、サッカリンやクエン酸、ホウ酸、ポリエチレングリコールなどを電解液に添加することができる。被覆層を形成する対象（負極集電体及び／又は負極活物質粒子及び／又は導電剤粒子）の表面へのこれらの分子の吸着、或いは被覆層の構成元素となる元素の金属イオンとの界面錯形成反応により、過剰な被覆層形成反応を抑制する効果が期待できる。

【０１７１】

電解液のｐＨは、０以上１３以下であることが望ましい。ｐＨが０未満であると、電解液が強酸性であるため、活物質の分解や集電体の劣化が進行しやすくなる。ｐＨが１３を超えると、正極での酸素発生過電圧が低下するため、水系溶媒の電気分解が進行しやすくなる。

【０１７２】

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

【０１７３】

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

システム：　Prominence HIC-SP
分析カラム：　Shim-pack IC-SA3
ガードカラム：　Shim-pack IC-SA3(G)

溶離液：　3.6 mmol/L　炭酸ナトリウム水溶液
流量：　0.8 mL/min
カラム温度：　45℃
注入量：　50μL
検出：　電気伝導度

【０１７４】

４）電極端子

電極端子は、例えば外部端子と内部端子とを含むことができる。外部端子は、例えば電極リードである。或いは、後述するように金属缶などの導電性の外装部材を外部端子とすることもできる。内部端子は、例えば電極タブを含む。また、内部端子の形状は特に限定されず、例えば帯状、円盤状、ワッシャー状、螺旋状、波板状などの形状を含む。

【０１７５】

電極端子は、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉄から選択される少なくとも１種の金属またはこれらの合金により形成されていることが好ましい。合金の例は、アルミニウム合金やステンレスを含む。また、内部端子の材質については、水系溶媒の電気分解を抑制できるような金属が望ましい。例えば正極内部端子はチタン製であることが好ましく、負極内部端子は亜鉛製であることが好ましい。

【０１７６】

内部端子は、電池内部において電解液と接触し得る。そのため、内部端子の表面を絶縁性樹脂などで保護することにより水系溶媒の電気分解を抑制できるため望ましい。絶縁性樹脂には、例えばポリプロピレン（polypropylene；ＰＰ）、ポリエチレン（polyethylene；ＰＥ）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate；ＰＥＴ）のような高分子材料を用いることができる。

【０１７７】

電極端子は、例えば外部回路と電池の内部とを電極端子を介して電気的に接続するために用いられる。外部回路と電極端子とを接続することで、外部回路への電流供給が可能となる。或いは、例えば複数の電池を電気的に直列または並列に接続する場合に、複数の電池間で電極端子を電気的に接続する。

【０１７８】

５）セパレーター

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、セルロース、ガラス繊維及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）などの材料から形成された多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、セルロースは液保持性やＬｉ拡散性などに優れており、好ましい。

【０１７９】

６）ガスケット

ガスケットとしては、例えばポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ナイロンおよびポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリイミドのような高分子材料を用いることができる。ガスケットとして高分子材料を使用することで、電池内部の気密性を向上できるだけでなく、正負極間の短絡を防止できる。

【０１８０】

７）外装部材

外装部材としては、ラミネートフィルム製の袋状容器又は金属製容器を用いることができる。外装部材の形状としては、例えば扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型等が挙げられる。無論、リチウム二次電池の用途に応じて、適切な外装部材を用いることができる。例えば、リチウム二次電池を携帯用電子機器等に積載する場合、小型電池用の外装部材を用いることができる。或いは、リチウム二次電池を二輪乃至四輪の自動車等の車両に積載する場合、大型電池用の外装部材を用いることができる。

【０１８１】

ラミネートフィルムとしては、例えば樹脂層とこれらの樹脂層の間に金属層とを含む多

層フィルムを用いることができる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔であることが好ましい。樹脂層は、例えば、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ナイロン、及びポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に成形することができる。また、ラミネートフィルムの厚さが０．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．２ｍｍ以下であることがより好ましい。

【０１８２】

金属製容器は、例えばアルミニウム、亜鉛、チタン、および鉄からなる群より選択される少なくとも１種の金属またはこれらの金属の合金により形成されていることが好ましい。具体的な合金の例は、アルミニウム合金やステンレスを含む。また、金属製容器の肉厚が０．５ｍｍ以下であることが好ましく、肉厚が０．２ｍｍ以下であることがより好ましい。

【０１８３】

また、外装部材として金属製容器を用いる場合、金属製容器を電極端子（外部端子）として用いることもできる。

【０１８４】

以下、実施形態に係るリチウム二次電池の例を図９－図１１を参照して説明する。

【０１８５】

図９に、コイン型の金属製容器を用いたリチウム二次電池の一例を示す。

【０１８６】

図９に示すとおり、コイン型のリチウム二次電池は、負極缶１０７に、負極１０６、セパレーター１０５、ガスケット１０８、正極１０２、スペーサー１０４、ワッシャー１０３、および正極缶１０１を順次積層した構造を有する。また、負極缶１０７内には、電解液（図示せず）が収容されている。電解液は、負極１０６、セパレーター１０５、及び／又は正極１０２に含浸される形でリチウム二次電池内に収容され得る。また、電解液は、電池内の空隙に充填される形でリチウム二次電池内に収容され得る。

【０１８７】

ここで、負極１０６は、例えば上述したように作製した負極を円形に打ち抜いて得られた円盤状の負極である。正極１０２は、例えば上述したように作製した正極を円形に打ち抜いて得られた円盤状の正極である。

【０１８８】

スペーサー１０４とワッシャー１０３とは、正極１０２と正極缶１０１との間の導電性を確保するための正極内部端子として機能する。また、ワッシャー１０３は、例えば図示するようなウェーブワッシャーとすることで、スペーサー１０４や正極缶１０１との接触をより確実にし、導電性をよりよく確保することができる。図９では、コイン型リチウム二次電池の正極内部端子としてスペーサー１０４とワッシャー１０３（ウェーブワッシャー）とを示したが、正極内部端子は単一の部材あるいはより多くの部材であってもよく、またその形状も図示したものに限られない。

【０１８９】

負極缶１０７は、コイン型リチウム二次電池の外装部材としての金属缶であるが、負極端子（外部端子）としての機能も有する。同様に、正極缶１０１は、外装部材としての金属缶であるとともに、正極端子（外部端子）としての機能も有する。また、正極缶１０１の中央部は、電池内部で発生したガスを放散するために開口されている（図示せず）。なお、コイン型リチウム二次電池の作製時には、この正極缶１０１の中央の開口部から電解液を注液することができる。また、電解液を注液する際、その注液量を調製することで、電池外部への電解液の漏出を防ぐことができる。例えば、電解液の注液量を１００μｌ程度にすれば、上記したように電解液が負極１０６、セパレーター１０５、および正極１０２に含浸されて、そこに保持され得る。または、例えば０．１－０．５μｍ程度の厚めのセパレーター１０５を使用することで、電解液の漏出を防ぐことができる。

【０１９０】

図１０及び図１１に、角型の金属製容器を用いたリチウム二次電池の一例を示す。

【０１９１】

電極群１１３は、矩形筒状の金属製容器１２０内に収納されている。電極群１１３は、例えば複数の正極１１０と負極１１１とセパレーター１１２とを、正極１１０、セパレーター１１２、負極１１１、セパレーター１１２の順で積層させた構造を有する。或いは、電極群１１３は、正極１１０と負極１１１とをその間にセパレーター１１２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こともできる。電極群１１３を何れの構造とした場合も、電極と金属製容器１２０との接触を避けるために、電極群１１３の最外層にセパレーター１１２が配置される構造とすることが望ましい。また、電極群１１３は、電解液（図示しない）を保持している。

【０１９２】

図１１に示すように、電極群１１３の端面に位置する正極１１０の端部の複数個所それぞれに帯状の正極タブ１１４が電気的に接続されている。また、図示してないが、この端面に位置する負極１１１の端部の複数個所それぞれに帯状の負極タブ１１５が電気的に接続されている。この複数ある正極タブ１１４は、一つに束ねられた状態で正極リード１１６と電気的に接続されている。正極タブ１１４（正極内部端子）と正極リード１１６（正極外部端子）とは正極端子を構成する。また、負極タブ１１５は、一つに束ねられた状態で負極リード１１７と接続されている。負極タブ１１５（負極内部端子）と負極リード１１７（負極外部端子）とは負極端子を構成する。

【０１９３】

金属製の封口板１２１は、金属製容器１２０の開口部に溶接等により固定されている。正極リード１１６及び負極リード１１７は、それぞれ、封口板１２１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１２１の各取出穴の内周面には、正極リード１１６及び負極リード１１７との接触による短絡を回避するために、それぞれ正極ガスケット１１８及び負極ガスケット１１９が配置されている。また、正極ガスケット１１８及び負極ガスケット１１９を配置することで、角型リチウム二次電池の気密性を維持できる。

【０１９４】

また、封口板１２１には制御弁１２２（安全弁）が配置されている。水系溶媒の電気分解により発生したガスに起因して電池セルにおける内圧が高まった場合には、制御弁１２２から発生ガスを外部へと放散できる。制御弁１２２としては、例えば内圧が設定値よりも高くなった場合に作動し、内圧が低下すると封止栓として機能する復帰式のものを使用することができる。或いは、一度作動すると封止栓としての機能が回復しない非復帰式の制御弁を使用してもよい。図１０では、制御弁１２２が封口板１２１の中央に配置されているが、制御弁１２２の位置は封口板１２１の端部であってもよい。また、制御弁１２２を省略してもよい。

【０１９５】

以上説明した第４の実施形態によれば、水系溶媒を含んだ電解液を用いているため安全性が高く、且つ自己放電が抑制されているため充放電効率および充放電サイクル寿命に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【０１９６】

（第５の実施形態）

第５の実施形態によれば、リチウム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。リチウム二次電池には、第４の実施形態のリチウム二次電池を用いることができる。

【０１９７】

組電池の例には、電気的に直列又は並列に接続された複数の単位セルを構成単位として含むもの、電気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気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。

【０１９８】

組電池は、筐体に収容されていても良い。筐体は、アルミニウム合金、鉄、ステンレス

などからなる金属缶、プラスチック容器等が使用できる。また、容器の肉厚は、０．５ｍｍ以上にすることが望ましい。

【０１９９】

複数個のリチウム二次電池を電気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リチウム二次電池を電気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気的に直列又は並列接続するものが含まれる。前者の具体例は、複数個のリチウム二次電池の正極端子と負極端子を金属製のバスバー（例えば、アルミニウム、ニッケル、銅）で接続するものである。後者の具体例は、１個の筐体内に複数個の電極群を隔壁により電気化学的に絶縁した状態で収容し、これら電極群を電気的に直列接続するものである。５～７の個数範囲で電池を電気的に直列接続することにより、例えば鉛蓄電池との電圧互換性が良好である組電池を得ることができる。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。

【０２００】

組電池の一例を、図１２を参照して説明する。

【０２０１】

図１２に示す組電池１３１は、第４の実施形態に係る角型の二次電池（例えば図１０、図１１）132_1～132_5を単位セルとして複数備える。電池132_1の正極リード１１６と、その隣に位置する電池132_2の負極リード１１７とが、バスバー１３３によって電気的に接続されている。さらに、この電池132_2の正極リード１１６とその隣に位置する電池132_3の負極リード１１７とが、バスバー１３３によって電気的に接続されている。このように電池132_1～132_5間が直列に接続されている。

【０２０２】

第５の実施形態の組電池によれば、第４の実施形態に係るリチウム二次電池を含むため、安全性が高く、且つ自己放電が抑制されているため充放電効率および充放電サイクル寿命に優れる組電池を提供することができる。また、第４の実施形態に係るリチウム二次電池を５つ直列に接続した場合には、鉛蓄電池との優れた互換性が得られる。そのため、５つのリチウム二次電池が直列接続された組電池を鉛蓄電池の代替電源として使用することが可能である。

【０２０３】

（第６の実施形態）

第６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４の実施形態に係るリチウム二次電池具備している。

【０２０４】

第６の実施形態に係る電池パックは、先に説明した第４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６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、電気的に直列、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、電気的に接続された組電池を構成することもできる。複数のリチウム二次電池から組電池を構成する場合、第５の実施形態の組電池を使用することができる。

【０２０５】

第６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。

【０２０６】

また、第６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を通して電池パックに供給される。

【０２０７】

第６の実施形態に係る電池パックの例を、図７および図８を参照して詳細に説明する。図７は、第６の実施形態に係る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。

【０２０８】

図７及び図８に示す電池パックは、複数の単位セル５１を具備する。複数の単位セル５１は、図１０及び図１１を参照しながら説明した扁平型のリチウム二次電池であり得る。

【０２０９】

扁平型のリチウム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気的に直列に接続されている。

【０２１０】

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。

【０２１１】

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に挿入されて電気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に挿入されて電気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。

【０２１２】

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。

【０２１３】

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、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート６８がそれぞれ配置されている。

【０２１４】

組電池５５は、各保護シート６８およびプリント配線基板５６と共に収納容器６９内に収納される。すなわち、収納容器６９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６８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５６が配置される。組電池５５は、保護シート６８およびプリント配線基板５６で囲まれた空間内に位置する。蓋７０は、収納容器６９の上面に取り付けられている。

【０２１５】

なお、組電池５５の固定には粘着テープ５４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。

【０２１６】

図７、図８では単位セル５１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。組み上がった電池パックを直列、並列に接続することもできる。

【０２１７】

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、定置用電池などが挙げられる。特に、車載用が好適である。

【０２１８】

第６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。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、及び、アシスト自転車及び電車のような鉄道用車両が挙げられる。

【０２１９】

図１３に、第６の実施形態に係る一例の電池パックを具備した一例の自動車を示す。

【０２２０】

図１３に示す自動車１４１は、車体前方のエンジンルーム内に、第６の実施形態に係る一例の電池パック１４２を搭載している。自動車における電池パックの搭載位置は、エンジンルームに限られない。例えば、電池パックは、自動車の車体後方又は座席の下に搭載することもできる。

【０２２１】

以上説明した第６の実施形態によれば、第４の実施形態のリチウム二次電池を含むため、安全性に優れ、且つ自己放電が抑制されているため充放電効率および充放電サイクル寿命が優れた電池パックを提供することができる。よって、実施形態によれば、車両用スタータ電源として使用されている鉛電池の代替電源として、あるいはハイブリッド車に搭載する車載用二次電池として好適な電池パックを提供することが可能になる。

【０２２２】

第１～３の実施形態に係る電解質（第１の電解質）及び第４～６の実施形態に係る電解液（第２の電解質を含む電解液）は、それぞれリチウムイオンとナトリウムイオンの双方を含むことができる。

【０２２３】

第１の電解質及び電解液は、溶質となる塩１ｍｏｌに対し、水溶媒量が１ｍｏｌ以上であることが好ましい。さらに好ましい形態は、溶質となる塩１ｍｏｌに対する水溶媒量が３．５ｍｏｌ以上である。

【０２２４】

第１の電解質及び電解液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、第１の電解質中及び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。第１の電解質及び電解液を規定量はかり取り、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。また第１の電解質及び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。

【０２２５】

また、第１の実施形態に係る二次電池におけるセパレータ及び第４の実施形態に係る二次電池におけるセパレーターとして、それぞれ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（$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$）、アモルファス状のＬＩＰＯＮ（$Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$）、ガーネット型のＬＬＺ（$Li_7La_3Zr_2O_{12}$）などの酸化物が好ましい。

【０２２６】
第１～第６の実施形態それぞれの構成を他の実施形態の構成と置き換えたり、或いは組み合わせたりしてもよい。
【０２２７】
例えば第１の電解質が含むゲル電解質を、電解液に適用することが可能である。
【０２２８】
また、第１の実施形態に含まれている添加元素を含む被覆部には、層状の被覆部、層状の代わり或いは層状と組み合わせた粒子形状の被覆部、繊維形状の被覆部などを使用することができる。これらの形態を第４の実施形態に含まれている被覆層に適用することもできる。
【０２２９】
第１の電解質が含み得るリチウム塩と第３の実施形態の電解液が含み得るリチウム塩とを相互に置き換えたり、組み合わせたりすることができる。
【０２３０】
何れの形態によっても、優れた電池性能を得ることができる。
【０２３１】
また、第１～第６の実施形態の用途は、定置用電池及び鉄道用車両用の電池を含む。
【０２３２】
以下に、実施形態に係る二次電池を含む車両の実施態様の構成を、図１４を参照しながら説明する。
【０２３３】
図１４は、実施形態に係る二次電池を搭載した車両の実施態様の構成を概略的に示した図である。図１４に示した車両３００は、電気自動車である。
【０２３４】
図１４に示す車両３００は、車両用電源３０１と、車両用電源３０１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。
【０２３５】
車両３００は、車両用電源３０１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。しかしながら、図１４では、車両３００への二次電池の搭載箇所は概略的に示している。
【０２３６】
車両用電源３０１は、複数（例えば3つ）の電池パック３１２ａ、３１２ｂ及び３１２ｃ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。
【０２３７】
３つの電池パック３１２ａ、３１２ｂ及び３１２ｃは、電気的に直列に接続されている。電池パック３１２ａは、組電池３１４ａと組電池監視装置（ＶＴＭ：Voltage Temperature Monitoring）３１３ａと、を備えている。電池パック３１２ｂは、組電池３１４ｂと組電池監視装置３１３ｂと、を備えている。電池パック３１２ｃは、組電池３１４ｃと組電池監視装置３１３ｃと、を備えている。電池パック３１２ａ、３１２ｂ、及び３１２ｃは、それぞれ独立して取り離すことが可能であり、別の電池パックと交換することができる。
【０２３８】
組電池３１４ａ～３１４ｃのそれぞれは、直列に接続された複数の二次電池を備えている。各二次電池は、例えば第１の実施形態に係る二次電池または第４の実施形態に係る二次電池である。組電池３１４ａ～３１４ｃ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。
【０２３９】

電池管理装置３１１は、車両用電源３０１の保全に関する情報を集めるために、車両用電源３０１に含まれる組電池３１４ａ～３１４ｃの二次電池の電圧、温度などの情報を組電池監視装置３１３ａ～３１３ｃとの間で通信を行い収集する。

【０２４０】

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

【０２４１】

組電池監視装置３１３ａ～３１３ｃは、電池管理装置３１１からの通信による指令に基づいて、組電池３１４ａ～３１４ｃを構成する個々の二次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、全ての二次電池の温度を測定しなくてもよい。

【０２４２】

車両用電源３０１は、正極端子と負極端子との接続を入り切りするための電磁接触器（例えば図１４に示すスイッチ装置３３３）を有することもできる。スイッチ装置３３３は、組電池３１４ａ～３１４ｃ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）、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）を含む。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およびオフされるリレー回路（図示せず）を備える。

【０２４３】

インバータ３４０は、入力した直流電圧をモータ駆動用の３相の交流（ＡＣ）の高電圧に変換する。インバータ３４０は、後述する電池管理装置３１１あるいは車両全体動作を制御するための車両ＥＣＵ３８０からの制御信号に基づいて、出力電圧が制御される。インバータ３４０の３相の出力端子は、駆動モータ３４５の各３相の入力端子に接続されている。

【０２４４】

駆動モータ３４５は、インバータ３４０から供給される電力により回転し、その回転を例えば差動ギアユニットを介して車軸および駆動輪Ｗに伝達する。

【０２４５】

また、図示はしていないが、車両３００は、車両３００を制動した際に駆動モータ３４５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を備えている。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３４０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３０１に入力される。

【０２４６】

車両用電源３０１の負極端子３１７には、接続ラインＬ１の一方の端子が接続されている。接続ラインＬ１は、電池管理装置３１１内の電流検出部（図示せず）を介してインバータ３４０の負極入力端子に接続されている。

【０２４７】

車両用電源３０１の正極端子３１６には、接続ラインＬ２の一方の端子が、スイッチ装置３３３を介して接続されている。接続ラインＬ２の他方の端子は、インバータ３４０の正極入力端子に接続されている。

【０２４８】

外部端子３７０は、電池管理装置３１１に接続されている。外部端子３７０は、例えば、外部電源に接続することができる。

【０２４９】

車両ＥＣＵ３８０は、運転者などの操作入力に応答して電池管理装置３１１を他の装置と協調制御して、車両全体の管理を行なう。電池管理装置３１１と車両ＥＣＵ３８０との間で、通信線により、車両用電源３０１の残容量等の車両用電源３０１の保全に関するデ

ータ転送が行われる。

【０２５０】

第１の実施形態に係る二次電池を含む車両において、電池パック３１２ａ、３１２ｂ及び３１２ｃのそれぞれは、優れた大電流放電性能とサイクル性能と保存性能とを示すことができ、車両の性能、並びに安定性および信頼性を確保できる。

【０２５１】

また、第４の実施形態に係る二次電池を含む車両において、電池パック３１２ａ、３１２ｂ及び３１２ｃのそれぞれは、優れた充放電サイクルを示すことができ、且つ安全性が高い。そのため、車両の安定性、信頼性、及び安全性を確保できる。

【０２５２】

［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。

【０２５３】

（実施例１）

正極活物質に、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（$LiMn_2O_4$）粒子を用いた。$LiMn_2O_4$粒子は、一次粒子と二次粒子が混在しており、$LiMn_2O_4$粒子の平均粒子径は５μｍであった。正極活物質に、導電剤として正極全体に対して繊維径０．１μｍの気相成長の炭素繊維を３重量％、黒鉛粉末を５重量％、結着剤として正極全体に対して５重量％のポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）をそれぞれ配合して水に分散してスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ１０μｍのニッケル箔の両面に塗布し、乾燥し、プレス工程を経て、片面の正極活物質含有層の厚さが４３μｍ、電極密度２．２ｇ／ｃｍ^{3}の正極を作製した。

【０２５４】

また、平均二次粒子径（直径）が１０μｍのアナターゼ型TiO_2粉末と、平均粒子径１０μｍの亜鉛粉末と、結着剤としてテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）とを重量比で８０：１７：３となるように配合して水に分散させ、ボールミルを用いて回転数１０００ｒｐｍで、かつ攪拌時間が２時間の条件で攪拌を用い、スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ１０μｍのニッケル箔に塗布し、乾燥し、加熱プレス工程を経ることにより、片面の負極活物質含有層の厚さは５９μｍ、電極密度２．２ｇ／ｃｍ^{3}の負極を作製した。

【０２５５】

平均繊維径１μｍのセルロース繊維製で、厚さ２０μｍ、気孔率６５％の不織布をセパレータとして用意した。セパレータで正極表面を被覆し、負極を負極活物質含有層がセパレータを介して正極活物質含有層と対向するように重ねて渦巻状に捲回して電極群を作製した。また、この時の正極活物質含有層の電極幅は５０ｍｍ、負極活物質含有層の電極幅は５１ｍｍであった。そのため、電極群において、正極活物質含有層の長辺から負極活物質含有層の長辺が突出していた。

【０２５６】

さらに、この電極群をプレスして扁平状に成形した。厚さが０．２５ｍｍのステンレスからなる薄型の金属缶容器に電極群を収納した。この金属缶には内圧が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。

【０２５７】

一方、第１の電解質である電解液として水１Ｌに６ＭのＬｉＣｌと０．５Ｍの$ZnSO_4$と０．２５ＭのLi_2SO_4を溶解させ、ｐＨ値が１１となるようにＬｉＯＨを添加してアルカリ水溶液を調整した。この電解液を容器内の電極群に注液し、前述した図１示す構造を有し、厚さ１６ｍｍ、幅４０ｍｍ、高さ６０ｍｍの薄型の二次電池を作製した。

【０２５８】

得られた二次電池に、２５℃で６Ａの定電流で２．７Ｖまで充電した後、１．５Ｖまで３Ａで放電する初充放電を施すことにより、負極活物質であるアナターゼ型TiO_2粒子

の表面に亜鉛を析出させてTiO_2粒子表面の少なくとも一部を厚さが０．０５μｍの亜鉛金属層で被覆した。W_1を亜鉛粉末の重量、W_2をアナターゼ型TiO_2粒子及び亜鉛金属層の合計重量として（１）式から算出した結果を、混合物重量（％）として表１に示す。

【０２５９】

（実施例２～４）

正極活物質、負極活物質、負極被覆部、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２６０】

なお、実施例３のZrO_2からなる被覆部は、以下の方法で作製した。２重量％ポリビニルピロリドンの水溶液に$Zr(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$を添加し$Li_4Ti_5O_{12}$粉末と水を加えて撹拌を６時間行った後、得られた生成物を空気中で６００℃の熱処理を３時間を行うことでZrO_2を被覆した$Li_4Ti_5O_{12}$を得た。

【０２６１】

また、実施例２，３の負極活物質には、平均二次粒子径（直径）が０．８μｍのスピネル構造の$Li_4Ti_5O_{12}$粉末を使用した。

【０２６２】

（実施例５）

電解液組成を表１に示すものに変更することにより負極活物質粒子の表面を被覆部で被覆しないこと以外は、実施例１と同様にして二次電池を製造した。

【０２６３】

（実施例６）

実施例２，３と同様な平均二次粒子径を有する$Li_4Ti_5O_{12}$粉末に、$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$からなる被覆部を形成した。被覆部が形成された負極活物質粒子を用いると共に、正極活物質、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２６４】

（実施例７）

実施例２，３と同様な平均二次粒子径を有する$Li_4Ti_5O_{12}$粉末に、$Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$からなる被覆部を形成した。被覆部が形成された負極活物質粒子を用いると共に、正極活物質、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２６５】

（実施例８）

負極活物質として、平均二次粒子径（直径）が１０μｍの単斜晶構造のTiO_2（Ｂ）粉末を用意し、かつ負極に亜鉛粉末を添加せず、これら以外は実施例１と同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２６６】

負極活物質粒子の表面を被覆する亜鉛金属層の厚さを０．１μｍに変更するため、二次電池の初充放電条件を、２５℃で２Ａの定電流で２．７Ｖまで充電した後、１．５Ｖまで３Ａで放電するというものに変更した。

【０２６７】

（実施例９）

負極活物質として、平均二次粒子径（直径）が２μｍのNb_2TiO_7粉末を用意した。正極活物質、負極被覆部、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２６８】
（実施例１０，１１）
実施例２，３と同様な平均二次粒子径を有する$Li_4Ti_5O_{12}$粉末に、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$からなる被覆部を形成した。被覆部が形成された負極活物質粒子を用いると共に、正極活物質、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。
【０２６９】
（実施例１２～２０）
正極活物質、負極活物質、負極被覆部、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。
【０２７０】
（実施例２１）
実施例２，３と同様な平均二次粒子径を有する$Li_4Ti_5O_{12}$粉末に、Al_2O_3からなる被覆部は、以下の方法で作製した。５ｍｌのポリビニルアルコールと１０ｍｌの水を混合した水溶液に$Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$を添加して$Li_4Ti_5O_{12}$粉末と１０ｍｌの水を加えて撹拌を６時間行った後、得られた生成物を空気中で６００℃の熱処理を３時間を行うことでAl_2O_3を被覆した$Li_4Ti_5O_{12}$を得た。
【０２７１】
また、平均粒径が５０μｍのＡｌ粒子に以下の条件でアルマイト処理を施すことにより、表面がAl_2O_3膜で被覆されたＡｌ粒子を得た。
【０２７２】
Ａｌ粒子からなる粉末を２枚の複数穴の開いたＡｌ板に挟み電極を作製、５％シュウ酸水溶液を電解液浴として電圧３０Ｖ（対極Ａｌ板）で電気分解した。電解液浴から取り出した後、水洗し１０分間沸騰水に浸漬した。その後、乾燥させＡｌ板からＡｌ粒子を取り除き、表面がAl_2O_3膜で被覆されたＡｌ粒子を得た。
【０２７３】
上記の負極活物質及び添加元素の粒子を用いると共に、正極活物質、負極被覆部の厚さ、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表２に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。
【０２７４】
（実施例２２）
実施例２，３と同様な平均二次粒子径を有する$Li_4Ti_5O_{12}$粉末に、ＺｎＯからなる被覆部は、以下の方法で作製した。５ｍｌのポリビニルアルコールと１０ｍｌの水を混合した水溶液に$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$添加して$Li_4Ti_5O_{12}$粉末と１０ｍｌの水を加えて撹拌を６時間行った後、得られた生成物を空気中で６００℃の熱処理を３時間を行うことで、ＺｎＯを被覆した$Li_4Ti_5O_{12}$を得た。
【０２７５】
また、平均粒径が１０μｍのＺｎ粒子に以下の条件でＺｎＯを被覆することにより、表面がＺｎＯ膜で被覆されたＺｎ粒子を得た。
【０２７６】
Ｚｎ粒子をｐＨ９のアルカリ性水溶液に３時間浸漬した後、水洗し空気中で２００℃で６時間熱処理を行うことでＺｎＯで被覆されたＺｎ粒子を得た。
【０２７７】
上記の負極活物質及び添加元素の粒子を用いると共に、正極活物質、負極被覆部の厚さ、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表２に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。
【０２７８】
（実施例２３）

負極被覆部を用いず、かつ混合物重量を表２に示す値に設定する以外は、前述した実施例２１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２７９】

（実施例２４）

負極被覆部を用いず、かつ混合物重量を表２に示す値に設定する以外は、前述した実施例２２で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２８０】

（比較例１～７）

正極活物質、負極活物質、負極被覆部、負極被覆部の厚さ、混合物の種類、混合物重量、水系電解液組成、ｐＨを表１に示す値に設定する以外は、前述した実施例１で説明したのと同様にして薄型の二次電池を作製した。

【０２８１】

なお、実施例及び比較例において、電解液のｐＨは、硫酸またはＬｉＯＨを添加することにより目的の値に調整した。

【０２８２】

得られた実施例及び比較例の二次電池に、２５℃で６Ａの定電流で２．７Ｖまで充電した後、１．５Ｖまで３Ａで放電した時の放電容量を測定した。サイクル試験として、２５℃で６Ａの定電流で２．７Ｖまで充電した後、３Ａで１．５Ｖまで放電する充放電サイクルを繰り返し、初期容量の８０％に相当する放電容量となった時のサイクル数をサイクル寿命とした。大電流放電性能試験として、６Ａで２．７Ｖに充電後、１００Ａで１．５Ｖまで放電した時の容量維持率を求めた。保存試験として、６Ａで２．７Ｖまで充電後、３０℃で１週間放置後の自己放電率を求めた。これらの測定結果を下記表３～４に示す。

【０２８３】

【表１】

表１

	正極活物質	負極活物質	負極被覆部	厚さ（μm）	混合物	混合物重量(%)	水系電解液組成	pH
実施例１	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	Zn	0.05	Zn	21.25	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例２	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	Zn	0.05	Zn	5	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例３	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	ZrO_2	0.01	Zn	21.25	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例４	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	Zn	0.05	Zn	2	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例５	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
実施例６	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$	0.02	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例７	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$	0.02	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例８	$LiMn_2O_4$	TiO_2(B)	Zn	0.1	—	—	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例９	$LiMn_2O_4$	Nb_2TiO_7	—	—	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例10	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0.01	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.5M/L $LiNO_3$	12
実施例11	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0.01	Zn	21.25	4M/L LiCl + 0.1M/L $LiB[(OCO)_2]_2$	12
実施例12	$LiMn_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	Zn	21.25	8M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
実施例13	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	Zn	0.05	—	—	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例14	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	Zn	21.25	6M/L $LiNO_3$+0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例15	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例16	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	Zn	0.05	Zn	30	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	6
実施例17	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	Zn	30	6M/L $LiNO_3$ +0.25M/L Li_2SO_4	3
実施例18	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	Zn	30	6M/L $LiNO_3$ +0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例19	LiFePO4	$Li_4Ti_5O_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例20	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$	Zn	0.05	Zn	25	6M/L LiCl + 0.5 M/L $ZnSO_4$ +0.25M/L Li_2SO_4	5

【０２８４】

【表２】

表2

	正極活物質	負極活物質	負極被覆部	厚さ（μm）	混合物	混合物重量(%)	水系電解液組成	pH
実施例21	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	Al_2O_3	0.01	Al_2O_3 被覆 Al	5	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例22	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	ZnO	0.1	ZnO 被覆 Zn	5	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例23	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	Al_2O_3 被覆 Al	10	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
実施例24	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	ZnO 被覆 Zn	20	4M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	5
比較例1	$LiMn_2O_4$	VO_2	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
比較例2	$LiMn_2O_4$	LiV_3O_8	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
比較例3	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	11
比較例4	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
比較例5	$LiMn_2O_4$	TiO_2(アナターゼ)	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	7.5
比較例6	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	—	—	3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8
比較例7	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	—	—	TiO_2(アナターゼ)		3M/L LiCl + 0.25M/L Li_2SO_4	8

【０２８５】

【表３】

表３

	25℃放電容量（mAh）	大電流放電容量維持率（%）	サイクル寿命(回)	３０℃保存自己放電率（%）
実施例１	3000	90	2400	10
実施例２	3100	85	2000	6
実施例３	2800	80	2000	10
実施例４	3000	70	2100	8
実施例５	3100	95	2200	10
実施例６	3000	75	2200	10
実施例７	3000	70	2000	10
実施例８	3100	75	1500	6
実施例９	3300	80	1800	10
実施例１０	3000	80	2000	10
実施例１１	3000	80	2200	9
実施例１２	3100	80	3000	10
実施例１３	3000	70	1800	8
実施例１４	3000	85	2200	12
実施例１５	3200	90	2400	6
実施例１６	3200	92	2800	6
実施例１７	2800	90	2600	12
実施例１８	2500	90	2500	12
実施例１９	3300	70	3000	5
実施例２０	3500	80	2000	6

【０２８６】

【表４】

表４

	25℃放電容量（mAh）	大電流放電容量維持率（%）	サイクル寿命（回）	３０℃保存自己放電率（%）
実施例21	2800	70	3000	5
実施例22	3000	80	2800	7
実施例23	2800	70	2800	8
実施例24	3000	80	2500	10
比較例1	1500	50	500	40
比較例2	1600	40	300	50
比較例3	1000	30	300	30
比較例4	500	30	100	50
比較例5	100	10	20	90
比較例6	1000	40	20	90
比較例7	1100	30	20	80

【０２８７】

表１～４から明らかなように、実施例１～２４の二次電池は、比較例１～７に比べて放電容量、大電流放電性能、サイクル寿命性能及び保存性能に優れている。

【０２８８】

実施例１と実施例５を比較することにより、負極活物質粒子の表面に亜鉛含有層が形成されている実施例１の方が実施例５に比してサイクル寿命性能に優れていることがわかる。

【０２８９】

負極活物質がスピネル構造のリチウムチタン酸化物である実施例２，３，６，７，１０，１１，２１，２２を比較することにより、亜鉛金属含有の被覆部を用いる実施例２は、放電容量及び大電流放電性能の点で他の実施例に比して優れていることがわかる。

【０２９０】

実施例５，８，９，１４の結果から、負極活物質の種類を変更しても優れた性能を得られることが確認できた。また、実施例１，１２，１９，２０の結果から、正極活物質の種類を変更しても優れた性能を得られることが確認できた。

【０２９１】

実施例２１～２４の結果から、表面がAl_2O_3膜で被覆されたＡｌ粒子または表面がＺｎＯ膜で被覆されたＺｎ粒子を用いることにより、優れたサイクル寿命性能を得られることがわかる。

【０２９２】

また、比較例４，６，７の結果から、負極活物質に二酸化チタンとリチウムチタン酸化

物の混合物を使用した比較例７の放電容量、大電流放電性能、サイクル寿命性能及び保存性能が、それぞれの負極活物質を単独で使用した比較例４，６と同程度劣っていることがわかる。

【０２９３】

以下に他の実施例を説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明は以下に掲載される実施例に限定されるものでない。

【０２９４】

＜実施例１０１＞

（評価用電池の作製）

先ず、正極活物質としてのオリビン型$LiMn_2O_4$粉末を１００重量部と、導電剤としてのアセチレンブラックを１０重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１０重量部とにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）加えて混合し、正極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Ｔｉ箔の片面に塗布し、スラリーの塗膜を乾燥させた後プレスすることにより、電極密度が２．６ｇ／ｃｍ^{3}の正極シートを作製した。作製した正極シートをφ１０ｍｍの円形に打ち抜き、円盤状の正極を得た。

【０２９５】

次に、負極活物質としてのスピネル型$Li_4Ti_5O_{12}$粉末を１００重量部と、導電剤としてのアセチレンブラックを１０重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１０重量部とにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）加えて混合し、負極スラリーを調製した。調製したスラリーを負極集電体としてのＺｎ箔の片面に塗布し、スラリーの塗膜を乾燥させた後プレスすることにより、電極密度が２．０ｇ／ｃｍ^{3}の負極シートを作製した。作製した負極シートをφ１０ｍｍの円形に打ち抜き、円盤状の負極を得た。

【０２９６】

作製した正負極を用いて図９に示す構成の三極式セルを作製した。セルにおいて、正極外部端子（正極缶）と正極内部端子としては、それぞれＴｉ板とＴｉワイヤーとを用い、これらを抵抗溶接して一体型の正極端子とした。負極端子（負極缶）としては、アルミニウム板を用い、その内部表面において電解液と接触する部分をカプトンテープ（登録商標；東レ・デュポン社）により絶縁した。

【０２９７】

作製した三極式セルに、電解液、即ち第２の電解質の水溶液として１２ＭのＬｉＣｌ水溶液を１２ｍｌ注液した。なお、電解液の濃度はイオンクロマトグラフ法により測定した。

【０２９８】

以上のようにして、実施例１０１の評価用電池を作製した。

【０２９９】

＜実施例１０２＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$ZnCl_2$を２０ｍＭ添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３００】

＜実施例１０３＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$ZnCl_2$を２０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０１】

＜実施例１０４＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$ZnCl_2$と$InCl_3$とを各１０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０２】

＜実施例１０５＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$ZnCl_2$を１０ｍＭと$CuCl_2$を１０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０３】

＜実施例１０６＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$SnCl_2$を２０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０４】

＜比較例１０１＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０５】

＜比較例１０２＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、負極活物質として$LiTi_2(PO_4)_3$を使用し、電解液に添加剤として$ZnCl_2$を２０ｍＭ添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３０６】

下記表５に、実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２において、評価用電池の作製に用いた正極及び負極のそれぞれについての集電体の材質と活物質の組成と、電解液に用いた電解質の組成と濃度と、電解液に添加した添加剤とその濃度と、電解液のｐＨとをまとめる。

【０３０７】

【表５】

	正極		負極			電解液		
	集電体	活物質	集電体	活物質	活物質のＬｉ挿入・脱離電位 (V vs. SCE)	電解質 (M)	添加剤 (mM)	pH
実施例１０１	Ti	$LiMn_2O_4$	Zn	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	—	3.1
実施例１０２	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$ZnCl_2$ (20)	3.1
実施例１０３	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$ZnCl_2$ (20) サッカリン (10)	3.0
実施例１０４	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$ZnCl_2$ (10) $InCl_3$ (10) サッカリン (10)	3.0
実施例１０５	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$ZnCl_2$ (10) $CuCl_2$ (10) サッカリン (10)	2.9
実施例１０６	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$SnCl_2$ (20) サッカリン (10)	2.8
比較例１０１	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０２	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$LiTi_2(PO_4)_3$	-0.75	LiCl (12)	$ZnCl_2$ (20)	3.1

【０３０８】

また下記表６に、実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２において作製した評価用電池に対し行った初回の充放電の条件をまとめる。

【０３０９】

【表６】

	充放電条件			
	温度 (℃)	電流密度 (mA/cm^2)	充電時到達負極電位 (V vs. SCE)	放電時到達負極電位 (V vs. SCE)
実施例１０１	25	4.0	-1.6	-1.3
実施例１０２	25	4.1	-1.6	-1.3
実施例１０３	25	3.9	-1.6	-1.3
実施例１０４	25	4.0	-1.6	-1.3
実施例１０５	25	4.1	-1.6	-1.3
実施例１０６	25	3.9	-1.6	-1.3
比較例１０１	25	4.0	-1.6	-1.3
比較例１０２	25	3.9	-0.9	-0.4

【０３１０】

（定電流充放電試験）

実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２で作製した評価用電池のそれぞれについて、２５℃の温度条件及び５Ｃレートの電流値の条件のもと、負極の電圧を制御することで定電流充放電試験を行った。充電については、負極電位が－１．６Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）となるまで充電し、終止条件を電流値２．５Ｃ到達もしくは充電時間２０分経過とした定電流定電圧モード（ＣＣＣＶ）で実施した。放電については、負極電位が－１．３Ｖとなるまで放電する定電流放電を行った。１回の充電と１回の放電とを１サイクルとした。また、充電および放電のそれぞれの後に休止時間を設けずに、充放電を２０サイクル繰り返した。

【０３１１】

なお、１サイクル目の充放電を行った際、電池についての放電容量を測定し、サイクル試験前の放電容量とした。また、２０サイクル目の充放電を行った際の放電容量を２０サイクル後の放電容量とした。２０サイクル後の放電容量をサイクル試験前の放電容量で除した値を２０サイクル後の容量維持率として算出した。

【０３１２】

また、２０サイクルまで充放電を行った際の、各サイクルの充放電効率を平均した値を２０サイクル後の充放電効率とした。

【０３１３】

下記表７に、実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２において求められた２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率とをまとめる。

【０３１４】

【表７】

	２０サイクル後の容量維持率 (%)	２０サイクル後の充放電効率 (%)
実施例１０１	94.2	86.0
実施例１０２	89.5	82.6
実施例１０３	90.2	89.4
実施例１０４	91.2	87.1
実施例１０５	92.0	80.1
実施例１０６	88.7	81.5
比較例１０１	71.5	80.0
比較例１０２	81.2	82.0

【０３１５】
（被覆層の組成及び厚さの分析）
実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２で作製した評価用電池について、前述した手法を用いて、負極中の各部材における被覆層の組成および層厚を分析した。その結果、実施例１０１では、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれについてもＺｎＯ相を含む被覆層が存在することが分かった。実施例１０１では、負極集電体としてＺｎ箔を用いていたため、Ｚｎ箔から溶出した亜鉛によりＺｎＯ相を含む被覆層が形成されたものと考えられる。
【０３１６】
また、実施例１０２－１０３についても、それぞれの部材の表面にＺｎＯ相を含む被覆層が形成されていることが確認できた。実施例１０２－１０３では、実施例１０１と異なり負極集電体としてＺｎ箔の代わりにＴｉ箔を用いていたが、添加剤としての$ZnCl_2$が電解液に含まれていた。この$ZnCl_2$によりＺｎＯ相を含む被覆層が形成されたと考えられる。
【０３１７】
実施例１０４では、負極活物質と導電剤と負極集電体とのそれぞれの表面にＺｎＯ相とIn_2O_3相とを含む被覆層が形成されていた。実施例４では、添加剤としての$ZnCl_2$と$InCl_3$とが電解液に含まれていた。これらの添加剤により上記したＺｎやＩｎを含んだ被覆層が形成されたと考えられる。
【０３１８】
実施例１０５については、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれについてもＺｎＯ相とＣｕ相とを含む被覆層が形成されていた。実施例１０５では、添加剤としての$ZnCl_2$と$CuCl_2$とが電解液に含まれていた。これらの添加剤により、ＺｎＯ相とＣｕ相とを含む被覆層が形成されたと考えられる。
【０３１９】
また、実施例１０６では、いずれの部材についてもＳｎＯ相を含む被覆層が形成されていた。実施例１０６では、添加剤としての$SnCl_2$が電解液に含まれていた。この$SnCl_2$によりＳｎＯ相を含む被覆層が形成されたと考えらえる。
【０３２０】
実施例１０１－１０６では、表５に示したとおり負極活物質として$Li_4Ti_5O_{12}$を用いていたため、評価用電池の初回放電において表６に示すように負極電位が－１．６Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）にまで達した。そのため、初回充電時の電析によって、実施例１０１では負極集電体としてのＺｎ箔から溶出したＺｎ元素、実施例１０２－１０５では電解液に添加したそれぞれの添加剤（$ZnCl_2$、$InCl_2$、$CuCl_2$、又は$SnCl_2$）から上述した被覆層が形成されたものと考えられる。
【０３２１】
一方で、比較例１０１－１０２のいずれについても、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれの部材についても、被覆層が形成されていることを確認できなかった。比較例１０１では、被覆層の構成元素となり得る元素が負極と電解液との何れにも含まれていなかったため、被覆層が形成されなかったものと考えられる。比較例１０２では、添加剤としての$ZnCl_2$を電解液に含んでいたものの、被覆層が形成されなかった。これは、負極活物質として使用した$LiTi_2(PO_4)_3$の作動電位が高すぎたため、負極電位が十分に低下しなかった結果、$ZnCl_2$により被覆層を形成する反応が起こらなかったことが原因と考えられる。
【０３２２】
下記表８に、実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２の評価用電池における負極が含む負極活物質と導電剤と負極集電体との各部材のそれぞれについて、被覆層の成分（確認された相の組成）、被覆層における構成元素の存在比率、被覆層の厚さ、及び表面の被覆層による被覆率をまとめる。
【０３２３】

【表８】

	負極活物質				導電剤				負極集電体			
	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)
実施例１０１	ZnO	Zn (49%), O (51%)	10	54	ZnO	Zn (47%), O (53%)	20	14	ZnO	Zn (50%), O (50%)	3000	99
実施例１０２	ZnO	Zn (48%), O (52%)	2	25	ZnO	Zn (47%), O (53%)	4	13	ZnO	Zn (49%), O (51%)	50	96
実施例１０３	ZnO	Zn (47%), O (53%)	2	30	ZnO	Zn (45%), O(55%)	5	12	ZnO	Zn (50%), O (50%)	30	95
実施例１０４	ZnO, In_2O_3	Zn (13%), In(30%) O (57%)	3	35	ZnO, In_2O_3	Zn (15%), In (27%) O (58%)	4	12	ZnO, In_2O_3	Zn (15%), In (30%) O (55%)	25	96
実施例１０５	ZnO, Cu	Zn (23%), Cu (54%) O (23%)	10	45	ZnO, Cu	Zn (24%), Cu (49%) O (27%)	20	14	ZnO, Cu	Zn (26%), Cu (47%), O (27%)	100	99
実施例１０６	SnO	Sn (54%), O (46%)	10	37	SnO	Sn (52%), O(48%)	15	20	SnO	Sn (55%), O (45%)	30	97
比較例１０１	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例１０２	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【０３２４】

上記した表７が示すとおり、実施例１０１－１０６で作製した評価用電池と比較して、比較例１０１－１０２で作製した評価用電池について、２０サイクル後の容量維持率および２０サイクル後の充放電効率の少なくとも一方が低かった。上述したとおり、実施例１

０１－１０６では負極に被覆層が含まれていたことに対し、比較例１０１－１０２では負極に被覆層を含まなかった。比較例１０１－１０２では、負極が被覆層を含んでいなかったため、負極の各部材（負極活物質、導電剤、負極集電体）と電解液との反応および自己放電を抑制することができなかった結果、容量維持率と充放電効率とが低下してしまったものと考えられる。

【０３２５】

また、表８が示すとおり、実施例１０１－１０６における負極の何れについても、負極活物質上に形成された被覆層の厚さが最も低く、負極集電体上に形成された被覆層の厚さが最も高かった。これは、電析による表面被覆において、導電性の高い材料に対して優先的に被覆が進行したことによるものと考えられる。

【０３２６】

次に、負極活物質として様々なチタン含有酸化物を用いたリチウムイオン二次電池について検討した結果を、実施例１０７－１０８並びに比較例１０３－１０４に示す。

【０３２７】

＜実施例１０７＞

負極活物質として単斜晶型二酸化チタン（TiO_2（Ｂ））を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３２８】

＜実施例１０８＞

負極活物質として$Li_2NaTi_5NbO_{14}$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３２９】

＜比較例１０３＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、負極活物質として単斜晶型二酸化チタン（TiO_2（Ｂ））を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３３０】

＜比較例１０４＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、負極活物質として$Li_2NaTi_5NbO_{14}$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３３１】

下記表９に、実施例１０７－１０８及び比較例１０３－１０４において、評価用電池の作製に用いた正極及び負極のそれぞれについての集電体の材質と活物質の組成と、電解液に用いた電解質の組成と濃度と、電解液に添加した添加剤とその濃度と、電解液のｐＨとをまとめる。

【０３３２】

【表９】

	正極		負極			電解液		
	集電体	活物質	集電体	活物質	活物質のＬｉ挿入・脱離電位 (V vs. SCE)	電解質 (M)	添加剤 (mM)	pH
実施例１０７	Ti	$LiMn_2O_4$	Zn	TiO_2	-1.50	LiCl (12)	—	3.1
実施例１０８	Ti	$LiMn_2O_4$	Zn	$Li_2NaTi_5NbO_{14}$	-1.75	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０３	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	TiO_2	-1.50	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０４	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_2NaTi_5NbO_{14}$	-1.75	LiCl (12)	—	3.1

【０３３３】

また下記表１０に、実施例１０７－１０８及び比較例１０３－１０４において作製した評価用電池に対し行った初回の充放電の条件をまとめる。

【０３３４】

【表１０】

	充放電条件			
	温度 (°C)	電流密度 (mA/cm^2)	充電時到達負極電位 (V vs. SCE)	放電時到達負極電位 (V vs. SCE)
実施例１０７	25	4.0	-1.6	-1.3
実施例１０８	25	4.0	-1.6	-1.3
比較例１０３	25	4.1	-1.6	-1.3
比較例１０４	25	4.1	-1.6	-1.3

【０３３５】

（定電流充放電試験）

実施例１０７－１０８及び比較例１０３－１０４で作製した評価用電池について、実施例１０１－１０６と比較例１０１－１０２と同様にして２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率とを求めた。得られた結果を下記表１１にまとめる。

【０３３６】

【表１１】

	２０サイクル後の容量維持率 (%)	２０サイクル後の充放電効率 (%)
実施例１０７	86.5	82.3
実施例１０８	80.4	78.5
比較例１０３	65.0	77.4
比較例１０４	68.0	71.2

【０３３７】

（被覆層の組成及び厚さの分析）

実施例１０７－１０８及び比較例１０３－１０４で作製した評価用電池について、実施例１０１－１０６及び比較例１０１－１０２と同様にして、負極中の各部材における被覆層の組成および層厚を分析した。その結果、実施例１０７－１０８では、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれについてもＺｎＯ相を含む被覆層が存在することが分かった。実施例１０７－１０８では実施例１０１と同様に、負極集電体としてＺｎ箔を用いており、且つ負極活物質としてそれぞれ二酸化チタン及び$Li_2NaTi_5NbO_{14}$を用いていた結果表６に示したとおり初回充電時に負極電位が－１．６Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）にまで達したため、Ｚｎ箔から溶出した亜鉛によりＺｎＯ相を含む被覆層が形成されたものと考えられる。

【０３３８】

一方で、比較例１０３－１０４のいずれについても、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれの部材についても、被覆層が形成されていることを確認できなかった。比較例１０３－１０４では、それぞれ実施例１０７－１０８と同様の負極活物質を用いることで初回充電時に負極電位が－１．６Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）にまで達したものの、比較例１０１と同様に被覆層の構成元素となり得る元素が負極と電解液との何れにも含まれていなかったため、被覆層が形成されなかったものと考えられる。

【０３３９】

下記表１２に、実施例１０７－１０８及び比較例１０３－１０４の評価用電池における負極が含む負極活物質と導電剤と負極集電体との各部材のそれぞれについて、被覆層の成分（確認された相の組成）、被覆層における構成元素の存在比率、被覆層の厚さ、及び表面の被覆層による被覆率をまとめる。

【０３４０】

【表１２】

	負極活物質				導電剤				負極集電体			
	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)
実施例１０７	ZnO	Zn (49%), O (51%)	15	36	ZnO	Zn (49%), O (51%)	25	21	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	99
実施例１０８	ZnO	Zn (55%), O (45%)	24	38	ZnO	Zn (53%), O (47%)	38	19	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	99
比較例１０３	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例１０４	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【０３４１】

上記した表１１が示すとおり、実施例１０７－１０８で作製した評価用電池と比較して、比較例１０３－１０４で作製した評価用電池では２０サイクル後の容量維持率と２０サ

イクル後の充放電効率との何れも低かった。上述したとおり、実施例１０７－１０８では負極に被覆層が含まれていたことに対し、比較例１０３－１０４では負極に被覆層を含まなかったため、負極の各部材（負極活物質、導電剤、負極集電体）と電解液との反応および自己放電を抑制することができなかった結果、容量維持率と充放電効率とが低下してしまったものと考えられる。

【０３４２】

電解液にさまざまな添加剤を用いて作製した実施例を以下に示す。

【０３４３】

＜実施例１０９＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$InCl_3$を２０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３４４】

＜実施例１１０＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$PbCl_2$を２０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３４５】

＜実施例１１１＞

負極集電体としてＴｉ箔を使用し、電解液に添加剤として$PbCl_2$を１０ｍＭ、$InCl_3$を１０ｍＭとサッカリンナトリウム塩を１０ｍＭとを添加したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。

【０３４６】

下記表１３に、実施例１０９－１１１において、評価用電池の作製に用いた正極及び負極のそれぞれについての集電体の材質と活物質の組成と、電解液に用いた電解質の組成と濃度と、電解液に添加した添加剤とその濃度と、電解液のｐＨとをまとめる。

【０３４７】

【表１３】

	正極		負極			電解液		
	集電体	活物質	集電体	活物質	活物質のＬｉ挿入・脱離電位 (V vs. SCE)	電解質 (M)	添加剤 (mM)	pH
実施例１０９	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$InCl_3$ (10) サッカリン (10)	2.9
実施例１１０	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$PbCl_2$ (20) サッカリン (10)	2.8
実施例１１１	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.52	LiCl (12)	$PbCl_2$ (20) $InCl_3$ (10) サッカリン (10)	2.8

【０３４８】

また下記表１４に、実施例１０９－１１１において作製した評価用電池に対し行った初回の充放電の条件をまとめる。

【０３４９】

【表１４】

	充放電条件			
	温度 (°C)	電流密度 (mA/cm^2)	充電時到達負極電位 (V vs. SCE)	放電時到達負極電位 (V vs. SCE)
実施例１０９	25	4.0	-1.6	-1.3
実施例１１０	25	4.2	-1.6	-1.3
実施例１１１	25	4.0	-1.6	-1.3

【０３５０】
（定電流充放電試験）
実施例１０９－１１１で作製した評価用電池について、実施例１０１－１０８と比較例１０１－１０３と同様にして２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率とを求めた。得られた結果を下記表１５にまとめる。
【０３５１】
【表１５】

	２０サイクル後の容量維持率 (%)	２０サイクル後の充放電効率 (%)
実施例１０９	89.8	83.2
実施例１１０	97.1	90.0
実施例１１１	96.4	90.4

【０３５２】
（被覆層の組成及び厚さの分析）
実施例１０９－１１１で作製した評価用電池について、実施例１０１－１０８及び比較例１０１－１０４と同様にして、負極中の各部材における被覆層の組成および層厚を分析した。
【０３５３】
その結果、実施例１０９では、いずれの部材についても酸化インジウム（In_2O_3、ＩｎＯ）の相を含む被覆層が形成されていた。実施例１０９では、添加剤としての$InCl_3$が電解液に含まれていた。この$InCl_3$により酸化インジウムの相を含む被覆層が形成されたと考えらえる。
【０３５４】
実施例１１０では、いずれの部材についてもPbO_2相を含む被覆層が形成されていた。実施例１１０では、添加剤としての$PbCl_2$が電解液に含まれていた。この$PbCl_2$によりPbO_2相を含む被覆層が形成されたと考えらえる。
【０３５５】
実施例１１１では、いずれの部材についてもIn_2O_3相とPbO_2相とを含む被覆層が形成されていた。実施例１１１では、添加剤としての$PbCl_2$と$InCl_3$が電解液に含まれていた。これらの添加剤によりIn_2O_3相とPbO_2相とを含む被覆層が形成されたと考えらえる。
【０３５６】
下記表１６に、実施例１０９－１１１の評価用電池における負極が含む負極活物質と導電剤と負極集電体との各部材のそれぞれについて、被覆層の成分（確認された相の組成）、被覆層における構成元素の存在比率、被覆層の厚さ、及び表面の被覆層による被覆率をまとめる。
【０３５７】

【表１６】

	負極活物質				導電剤				負極集電体			
	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)
実施例１０９	In_2O_3	In (43%), O (57%)	8	32	InO	In (41%), O (59%)	12	24	In_2O_3	In (39%), O (61%)	25	98
実施例１１０	PbO_2	Pb (35%), O (65%)	12	40	PbO_2	Pb (37%), O(63%)	15	22	PbO_2	Pb (40%), O(60%)	35	98
実施例１１１	In_2O_3 PbO_2	In (24%), Pb (11%) O (65%)	15	42	In_2O_3 PbO_2	In (22%), Pb (13%) O (65%)	15	26	In_2O_3 PbO_2	In (20%), Pb (12%) O (68%)	39	99

【０３５８】

さらに多様な電極活物質として用いた二次電池について検討した結果を、実施例１１２－１１４並びに比較例１０５－１０７に示す。

【０３５９】

＜実施例１１２＞
負極活物質としてNb_2TiO_7を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６０】
＜実施例１１３＞
正極活物質として$LiFePO_4$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６１】
＜実施例１１４＞
正極活物質として$LiCoO_2$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６２】
＜比較例１０５＞
負極集電体としてＴｉ箔を使用し、負極活物質としてNb_2TiO_7を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６３】
＜比較例１０６＞
負極集電体としてＴｉ箔を使用し、正極活物質として$LiFePO_4$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６４】
＜比較例１０７＞
負極集電体としてＴｉ箔を使用し、正極活物質として$LiCoO_2$を使用したことを除き、実施例１０１と同様にして評価用電池を作製した。
【０３６５】
下記表１７に、実施例１１２－１１４及び比較例１０５－１０７において、評価用電池の作製に用いた正極及び負極のそれぞれについての集電体の材質と活物質の組成と、電解液に用いた電解質の組成と濃度と、電解液に添加した添加剤とその濃度と、電解液のｐＨとをまとめる。
【０３６６】

【表１７】

	正極		負極			電解液		
	集電体	活物質	集電体	活物質	活物質のＬｉ挿入・脱離電位 (V vs. SCE)	電解質 (M)	添加剤 (mM)	pH
実施例１１２	Ti	$LiMn_2O_4$	Zn	Nb_2TiO_7	-1.64	LiCl (12)	—	3.1
実施例１１３	Ti	$LiFePO_4$	Zn	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
実施例１１４	Ti	$LiCoO_2$	Zn	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０５	Ti	$LiMn_2O_4$	Ti	Nb_2TiO_7	-1.64	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０６	Ti	$LiFePO_4$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.60	LiCl (12)	—	3.1
比較例１０７	Ti	$LiCoO_2$	Ti	$Li_4Ti_5O_{12}$	-1.60	LiCl (12)	—	3.1

【０３６７】

また下記表１８に、実施例１１２－１１４及び比較例１０５－１０７において作製した評価用電池に対し行った初回の充放電の条件をまとめる。

【０３６８】

【表１８】

	充放電条件			
	温度 (℃)	電流密度 (mA/cm^2)	充電時到達負極電位 (V vs. SCE)	放電時到達負極電位 (V vs. SCE)
実施例１１２	25	4.0	-1.8	-1.4
実施例１１３	25	3.9	-1.6	-1.4
実施例１１４	25	3.8	-1.6	-1.3
比較例１０５	25	3.8	-1.8	-1.4
比較例１０６	25	3.9	-1.6	-1.4
比較例１０７	25	3.8	-1.6	-1.3

【０３６９】

（定電流充放電試験）

実施例１１２－１１４及び比較例１０５－１０７で作製した評価用電池について、実施例１０１－１１１と比較例１０１－１０４と同様にして２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率とを求めた。得られた結果を下記表１９にまとめる。

【０３７０】

【表１９】

	２０サイクル後の容量維持率 (%)	２０サイクル後の充放電効率 (%)
実施例１１２	76.2	75.3
実施例１１３	85.5	81.2
実施例１１４	86.8	81.8
比較例１０５	66.4	69.2
比較例１０６	62.0	70.6
比較例１０７	65.2	76.9

【０３７１】

（被覆層の組成及び厚さの分析）

実施例１１２－１１４及び比較例１０５－１０７で作製した評価用電池について、実施例１０１－１１１と比較例１０１－１０４と同様にして、負極中の各部材における被覆層の組成および層厚を分析した。その結果、実施例１１２－１１４では、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれについてもＺｎＯ相を含む被覆層が存在することが分かった。実施例１１２－１１４では実施例１０１と同様に、負極集電体としてＺｎ箔を用いており、且つ負極活物質としてそれぞれニオブチタン（Nb_2TiO_7）又はスピネル型リチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$）を用いていた結果、表１８に示したとおり初回充電時に負極電位が－１．６乃至－１．８Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）にまで達したため、Ｚｎ箔から溶出した亜鉛によりＺｎＯ相を含む被覆層が形成されたものと考えられる。

【０３７２】

一方で、比較例１１２－１１４のいずれについても、負極活物質と導電剤と負極集電体とのいずれの部材についても、被覆層が形成されていることを確認できなかった。比較例１１２－１１４では、それぞれ実施例１１２－１１４と同様の負極活物質を用いることで初回充電時に負極電位が－１．６乃至－１．８Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）にまで達したものの、比較例１０１と同様に被覆層の構成元素となり得る元素が負極と電解液との何れにも含まれていなかったため、被覆層が形成されなかったものと考えられる。

【０３７３】

下記表２０に、実施例１１２－１１４及び比較例１０５－１０７の評価用電池における

負極が含む負極活物質と導電剤と負極集電体との各部材のそれぞれについて、被覆層の成分（確認された相の組成）、被覆層における構成元素の存在比率、被覆層の厚さ、及び表面の被覆層による被覆率をまとめる。

【０３７４】

【表２０】

	負極活物質				導電剤				負極集電体			
	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)	被覆層の成分	構成元素の存在比率 (at%)	厚さ (nm)	被覆率 (%)
実施例１１２	ZnO	Zn (53%), O (47%)	32	52	ZnO	Zn (53%), O (47%)	37	18	ZnO	Zn (47%), O (53%)	3000	97
実施例１１３	ZnO	Zn (51%), O (49%)	22	40	ZnO	Zn (50%), O (50%)	38	19	ZnO	Zn (48%), O (52%)	3000	99
実施例１１４	ZnO	Zn (52%), O (48%)	23	37	ZnO	Zn (55%), O (45%)	35	20	ZnO	Zn (49%), O (51%)	3000	98
比較例１０５	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例１０６	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例１０７	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【０３７５】
上記した表１９が示すとおり、実施例１１２で作製した評価用電池と比較して、比較例１０５で作製した評価用電池では２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率との何れも低かった。同様に、実施例１１３及び１１４で作製した評価用電池と比較して、比較例１０６及び１０７で作製した評価用電池では２０サイクル後の容量維持率と２０サイクル後の充放電効率との何れも低かった。上述したとおり、実施例１１２－１１４では負極に被覆層が含まれていたことに対し、比較例１０５－１０７では負極に被覆層を含まなかったため、負極の各部材（負極活物質、導電剤、負極集電体）と電解液との反応および自己放電を抑制することができなかった結果、容量維持率と充放電効率とが低下してしまったものと考えられる。

【０３７６】
以上説明した少なくとも一つの実施形態によれば、Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む負極と、水を含む溶媒とリチウムイオンとを含む電解質とを備えるため、サイクル寿命性能、保存性能及び大電流放電性能に優れた二次電池及び組電池、電池パック、並びにこの電池パックが搭載された車両を提供することができる。

【０３７７】
また、以上に説明した少なくとも一つの実施形態及び実施例によれば、正極と負極と電解液とを具備する二次電池が提供される。負極は、集電体とチタン含有酸化物を含む負極活物質とを含む。集電体と負極活物質の少なくとも一方はその表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む被覆層を有する。電解液は、水系溶媒と電解質とを含む。このような構成によれば、水系溶媒を含んだ電解液を用いているため安全性が高く、且つ自己放電が抑制されているため充放電効率および充放電サイクル寿命が優れた二次電池、組電池、および電池パック、並びにこの電池パックが搭載された車両を提供することができる。

【０３７８】
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、本願出願の当初の請求の範囲に記載された発明を付記する。
［１］　正極と、
Ｂ、Ｐ、Ａｌ、Ｌａ、Ｚｒ、Ｇｅ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｐｂ、Ｉｎ、Ｂｉ及びＴｌよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、チタン含有酸化物とを含む負極と、
水を含む溶媒と、リチウムイオンとを含む電解質と
を含む二次電池。
［２］　前記電解質は、亜鉛イオンをさらに含む［１］に記載の二次電池。
［３］　前記負極は、前記チタン含有酸化物の粒子と、前記粒子の表面の少なくとも一部を被覆する前記少なくとも１種類の元素を含有する被覆部とを含む、［１］～［２］のいずれか１つに記載の二次電池。
［４］　前記電解質は、塩素イオン（Cl^-）、水酸化物イオン（OH^-）、硫酸イオン（SO_4^{2-}）及び硝酸イオン（NO_3^-）よりなる群から選ばれる少なくとも１種からなるアニオンをさらに含む、［１］～［３］のいずれか１つに記載の二次電池。
［５］　前記チタン含有酸化物は、一般式Li_xTiO_2（$0 \leqq x \leqq 1$）で表されるチタン酸化物及び一般式$Li_{4+x}Ti_5O_{12}$（ｘは$-1 \leqq x \leqq 3$）で表されるリチウムチタン酸化物のうちの少なくとも一種である［１］～［４］のいずれか１つに記載の二次

電池。
［６］　［１］～［５］のいずれか１つに記載の二次電池を含む組電池。
［７］　［１］～［５］の何れか１つに記載の二次電池を含む電池パック。
［８］　通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む［７］に記載の電池パック。
［９］　複数の前記二次電池を含み、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気的に接続されている［７］または［８］に記載の電池パック。
［１０］　［７］～［９］の何れか１つに記載の電池パックを搭載した車両。
［１１］　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［１０］に記載の車両。
［１２］　正極と、
集電体と、チタン含有酸化物を含む負極活物質とを含み、前記集電体と前記負極活物質との少なくとも一方はその表面の少なくとも一部にＺｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む被覆層を有する負極と、
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。
［１３］　前記負極活物質はその表面の少なくとも一部に前記被覆層を有する［１２］に記載の二次電池。
［１４］　前記負極は導電剤をさらに含み、前記集電体と前記負極活物質と前記導電剤とがそれぞれの表面の少なくとも一部に前記被覆層を有する［１２］に記載の二次電池。
［１５］　前記集電体と前記負極活物質と前記導電剤とのそれぞれは、その表面積の１０％以上１００％以下が前記被覆層により被覆されている［１４］に記載の二次電池。
［１６］　前記被覆層は、２ｎｍ以上５μｍ以下の厚さを有し、Ｚｎ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｐｂ，Ｈｇ，Ｃｕ，Ｃｄ，Ａｇ，及びＢｉからなる群より選択される少なくとも一種の元素からなる金属の相、前記少なくとも一種の元素を含む合金の相、前記少なくとも一種の元素の酸化物の相、及び前記少なくとも一種の元素の水酸化物の相からなる群より選択される少なくとも一つの相を含む［１２］乃至［１５］の何れか１つに記載の二次電池。
［１７］　前記負極活物質は、酸化チタン、スピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物、一般式$Ti_{1-x}M_{x+y}Nb_{2-y}O_{7-\delta}$で表され、０≦ｘ＜１、０≦ｙ＜１、ＭはＭｇ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｏ，Ｗ，Ｔａ，及びＭｏより選択される少なくとも一つを含むニオブチタン複合酸化物、一般式$Li_{2+v}Na_{2-w}M1_xTi_{6-y-z}Nb_yM2_zO_{14+\delta}$で表され、０≦ｖ≦４、０＜ｗ＜２、０≦ｘ＜２、０＜ｙ＜６、０≦ｚ＜３、ｙ＋ｚ＜６、－０．５≦δ≦０．５であり、Ｍ１は、Ｃｓ，Ｋ，Ｓｒ，Ｂａ，及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種の元素であり、Ｍ２は、Ｚｒ，Ｓｎ，Ｖ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｍｎ，及びＡｌからなる群より選択される少なくとも１種の元素である斜方晶型Ｎａ含有ニオブチタン複合酸化物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含む［１２］乃至［１６］の何れか１つに記載の二次電池。
［１８］　前記電解液は、NO_3^-、Cl^-、$LiSO_4^-$、SO_4^{2-}、およびOH^-、$[N(SO_2CF_3)_2]^-$、$[N(SO_2F)_2]^-$、および$[B(C_2O_4)_2]^-$からなる群より選択される少なくとも１種のアニオンを含む［１２］乃至［１７］のいずれか１つに記載の二次電池。
［１９］　前記正極は、一般式Li_xFePO_4で表され、０≦ｘ≦１であるオリビン結晶構造のリン酸化合物、一般式$Li_xMn_2O_4$で表され、０＜ｘ≦１であるリチウムマンガン複合酸化物、及び一般式Li_xCoO_2で表され、０＜ｘ≦１であるリチウムコバルト複合酸化物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含んだ正極活物質を含む［１２］乃至［１８］のいずれか１つに記載の二次電池。
［２０］　［１２］乃至［１８］の何れか１つに記載の二次電池を具備する組電池。
［２１］　［１２］乃至［１８］の何れか１つに記載の二次電池を具備する電池パック。
［２２］　通電用の外部端子と、保護回路とをさらに含む［２１］に記載の電池パック

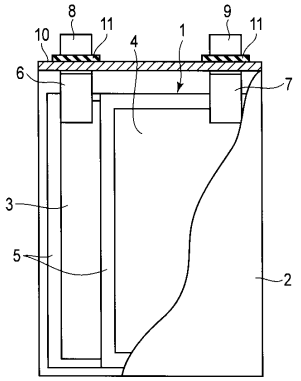
。

［２３］　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気的に接続されている［２１］または［２２］に記載の電池パック。

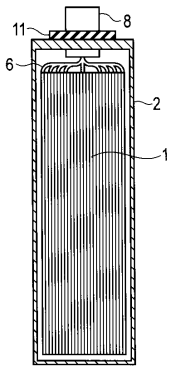
［２４］　［２１］乃至［２３］の何れか１つに記載の電池パックを搭載した車両。

［２５］　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［２４］に記載の車両。

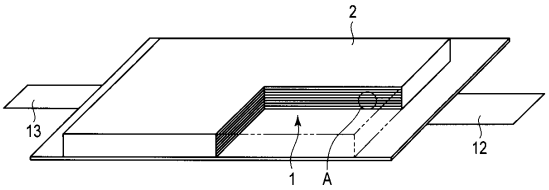
【図１】



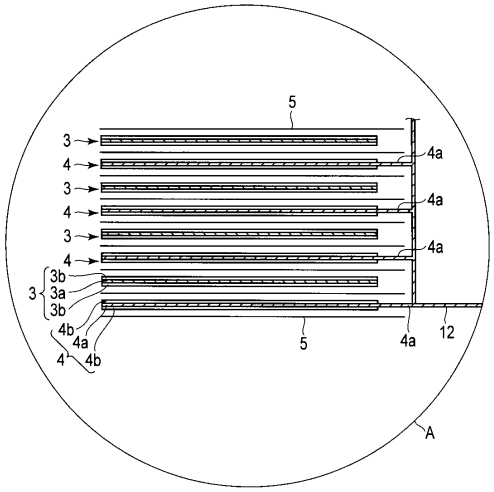
【図２】



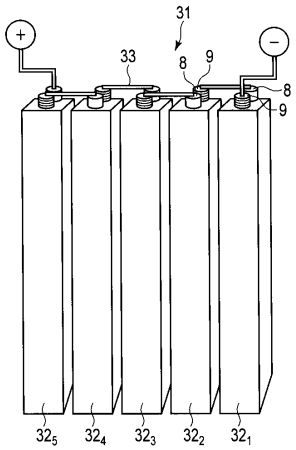
【図３】


2
13
12
1
A

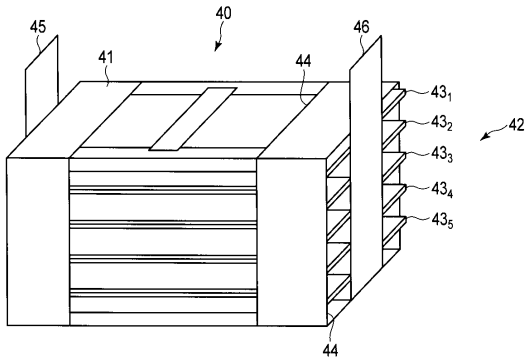
【図４】


5
3
4
4a
3b
3a
4b
12
A

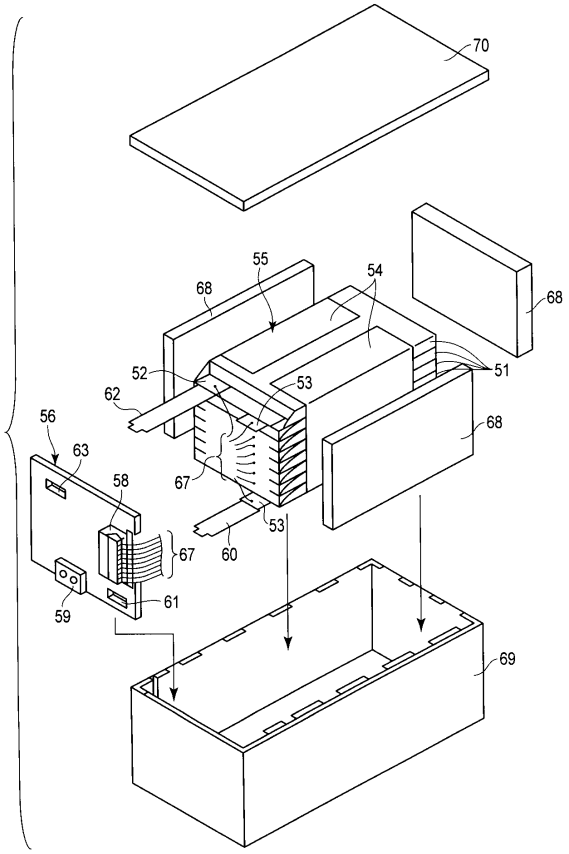
【図５】


31
33
8
9
32₅
32₄
32₃
32₂
32₁

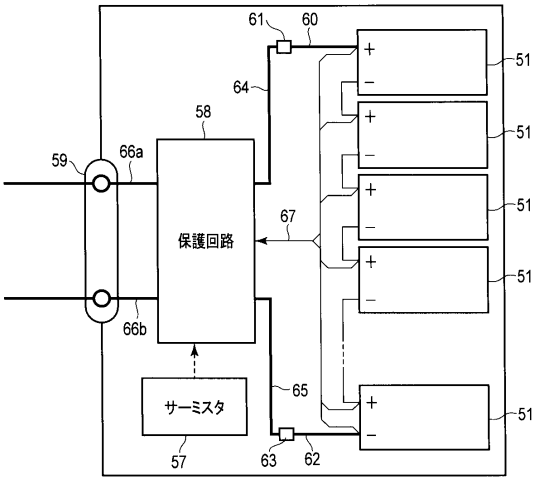
【図６】


40
45
41
44
46
43₁
43₂
43₃
43₄
43₅
42

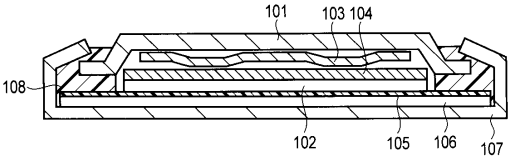
【図７】


70
68
55
54
52
53
51
62
56
63
58
67
60
61
59
69

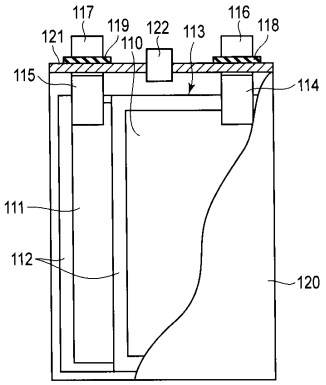
【図８】



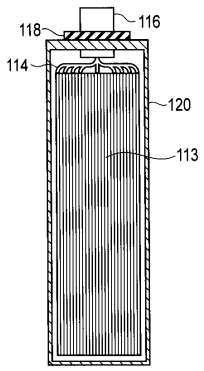
【図９】



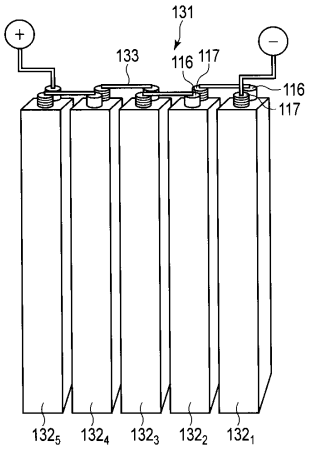
【図１０】



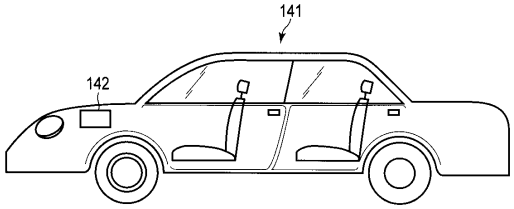
【図１１】



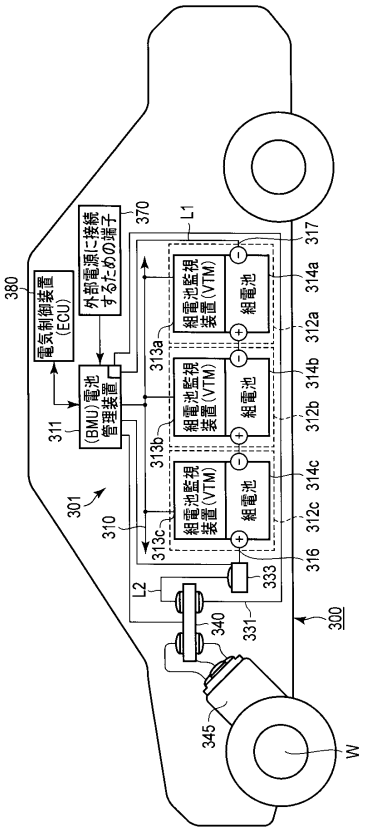
【図１２】



【図１３】


141
142

【図１４】


380
電気制御装置 (ECU)
370
外部電源に接続するための端子
L1
317
311
(BMU)電池管理装置
313a
313b
313c
組電池監視装置(VTM)
組電池
314a
314b
314c
312a
312b
312c
301
310
316
333
L2
340
331
300
345
W

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	***4/58***	***(2010.01)***	H01M	4/48	
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	H01M	4/58	
H01M	***4/46***	***(2006.01)***	H01M	4/38	Z
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	H01M	4/46	
H01M	***4/66***	***(2006.01)***	H01M	4/525	
H01M	***2/10***	***(2006.01)***	H01M	4/66	A
H01M	***4/505***	***(2010.01)***	H01M	2/10	E
			H01M	4/505	

(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　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　原田　康宏
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　式部　玲

(56)参考文献　国際公開第２００９／００８２８０（WO，Ａ１）
特開２０１０－１０８６７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－２４８４３６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０４２７６４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０４６３０７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４９２３８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１２３０９３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／３６
Ｈ０１Ｍ　４／００－４／６２
Ｈ０１Ｍ　２／１０