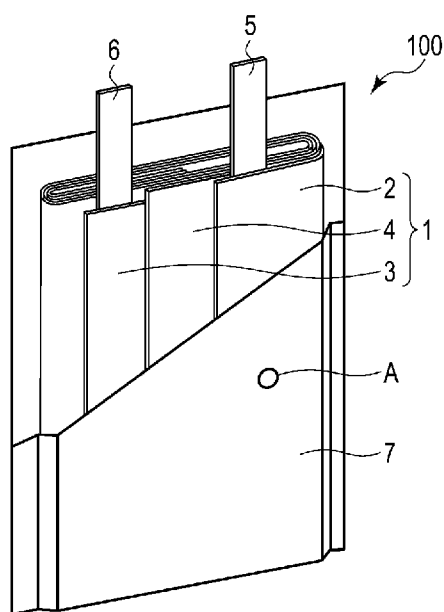




- (51) 国際特許分類:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011896
- (22) 国際出願日: 2020年3月18日(18.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 服部 将司 (HATTORI, Masashi); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 村司 泰章 (MURASHI, Yasuaki); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 西尾 尚己 (NISHIO, Naoki); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目2番1号 セレスティン芝三井ビルディング 11階 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND BATTERY PACK

(54) 発明の名称: 二次電池及び電池パック



(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides a secondary battery which comprises a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, while satisfying formula (1) to formula (3). The positive electrode comprises a positive electrode active material-containing layer that contains a lithium-containing manganese oxide and a lithium-containing nickel cobalt manganese oxide. The negative electrode comprises a negative electrode active material-containing layer that contains a lithium titanium oxide and an Li intercalation/deintercalation oxide which is different from the lithium titanium oxide. (1): $E_p > E_n$ (2): $E_n \geq 94\%$ (3): $1.0 \leq C_p/C_n \leq 1.2$ In the formulae, E_p represents the charge/discharge efficiency of the positive electrode within the range of from 3.0 V to 4.25 V (vs. Li/Li⁺); E_n represents the charge/discharge efficiency of the negative electrode within the range of from 1.4 V to 2.0 V (vs. Li/Li⁺); C_p represents the charge capacity per unit area of the positive electrode when the charge/discharge range is from 3.0 V to 4.25 V (vs. Li/Li⁺); and C_n represents the charge capacity per unit area of the negative electrode when the charge/discharge range is from 1.4 V to 2.0 V (vs. Li/Li⁺).

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：実施形態によれば、正極と、負極と、非水電解質とを含み、かつ下記（１）式～（３）式を満たす、二次電池が提供される。正極は、リチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物とを含む正極活物質含有層を含む。負極は、リチウムチタン酸化物とこのリチウムチタン酸化物とは異なるＬｉ挿入－脱離酸化物とを含む負極活物質含有層を含む。 $E_p > E_n$
（１） $E_n \geq 94\%$ （２） $1.0 \leq C_p / C_n \leq 1.2$ （３） 但し、 E_p は 3.0 V 以上 4.25 V （vs. Li / Li^+ ）以下の範囲における正極の充放電効率、 E_n は 1.4 V 以上 2.0 V （vs. Li / Li^+ ）以下の範囲における負極の充放電効率、 C_p は正極の充放電範囲が 3.0 V 以上 4.25 V （vs. Li / Li^+ ）以下である時の単位面積当たりの充電容量、 C_n は負極の充放電範囲が 1.4 V 以上 2.0 V （vs. Li / Li^+ ）以下である時の単位面積当たりの充電容量である。

明 細 書

発明の名称：二次電池及び電池パック

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、二次電池及び電池パックに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池を含め、二次電池は、携帯機器、自動車などの車両や蓄電池などに広く用いられている。二次電池は、市場規模の拡大が見込まれている蓄電デバイスである。

[0003] 二次電池は、正極及び負極を含む電極を含んでいる。二次電池は、電解質をさらに含み得る。ある設計の二次電池の電極は、集電体と、この集電体の主面上に設けられた活物質含有層とを備える。電極の活物質含有層は、例えば、活物質粒子、導電剤、及びバインダにより構成される層であり得、電解質を保持可能な多孔体であり得る。

[0004] リチウムイオン電池または二次電池の正極に用いられる一例の活物質として、リチウム含有マンガン酸化物がある。正極にリチウム含有マンガン酸化物を用い、負極にチタン酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池は、低温出力や寿命性能に優れる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016／132436号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 充放電サイクル寿命に優れた二次電池、及びこの電池を具備する電池パック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

[0007] 実施形態によれば、正極と、負極と、非水電解質とを含み、かつ下記（1）式、下記（2）式、及び下記（3）式を満たす、二次電池が提供される。

正極は、リチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有ニッケルコバルトマンガ
ン酸化物とを含む正極活物質を備える正極活物質含有層を含む。負極は、
リチウムチタン酸化物とこのリチウムチタン酸化物とは異なるLi挿入－脱
離酸化物とを含む負極活物質を備える負極活物質含有層を含む。

[0008] $E_p > E_n$ (1)

$$E_n \geq 94\% \quad (2)$$

$$1. \ 0 \leq C_p / C_n \leq 1. \ 2 \quad (3)$$

但し、 E_p は3.0V (vs. Li/Li⁺) 以上4.25V (vs. Li/Li⁺) 以下の充放電範囲における正極の充放電効率、 E_n は1.4V (vs. Li/Li⁺) 以上2.0V (vs. Li/Li⁺) 以下の充放電範囲における負極の充放電効率、 C_p は正極の充放電範囲が3.0V (vs. Li/Li⁺) 以上4.25V (vs. Li/Li⁺) 以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²)、 C_n は負極の充放電範囲が1.4V (vs. Li/Li⁺) 以上2.0V (vs. Li/Li⁺) 以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²) である。

[0009] 他の実施形態によれば、上記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。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施形態に係る電池の一例を示す一部切欠き斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す電池のA部の拡大断面図である。

[図3]図3は、実施形態に係る電池の他の例を示す一部切欠き斜視図である。

[図4]図4は、実施形態に係る電池のさらに他の例を示す一部切欠き斜視図である。

[図5]図5は、図4に示す電池のB部の拡大断面図である。

[図6]図6は、実施形態に係る電池パックの一例を示す分解斜視図である。

[図7]図7は、図6に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図である。

[図8]図8は、実施形態に係る電池の充放電曲線の一例を示すグラフである。

実施形態

[0011] 正極にリチウム含有マンガン酸化物を用い、負極にチタン酸リチウムを用いたリチウムイオン二次電池は、低温出力や寿命性能に優れる。一方で、このような電池ではガス発生が生じるという課題があった。また、正極からのMn溶出による電池性能の劣化という課題があった。

[0012] ガス発生に対する対策として、層状構造を持つ活物質を加えることができる。そういった活物質の中でもリチウム含有コバルト酸化物はガス吸着材の役割を果たすため、リチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有コバルト酸化物の双方を正極活物質に用いることでガス発生量が低減する。

[0013] しかし、リチウム含有コバルト酸化物には、高電位での劣化が著しいという課題がある。そこで、リチウム含有コバルト酸化物の代替としてリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物を用いることが検討されている。リチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物は、高電位に対する耐性がある。しかしリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物は、リチウムイオンが挿入－脱離される際の膨張収縮が大きく、サイクル寿命性能に課題がある。さらに、リチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物は、作動電位が低い。そのうえ、3.6 V (vs. Li / Li^+) 以下の電位ではリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物のサイクル寿命性能が劣化しやすい傾向が見られる。

[0014] 以下に、実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施の形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施の形態の説明とその理解とを促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術とを参酌して、適宜設計変更することができる。

[0015] (第1の実施形態)

第1の実施形態によると、正極活物質含有層を含む正極と、負極活物質含有層を含む負極と、非水電解質とを含む二次電池が提供される。正極活物質含有層は、第1の正極活物質としてのリチウム含有マンガン酸化物と第2の

正極活物質としてのリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物とを含む正極活物質を含む。負極活物質含有層は、第1の負極活物質としてのリチウムチタン酸化物を含むとともに、そのリチウムチタン酸化物とは異なるLi挿入-脱離酸化物を第2の負極活物質として含む。二次電池は、下記(1)式、(2)式、及び(3)式を満たす。

$$[0016] \quad E_p > E_n \quad (1)$$

$$E_n \geq 94\% \quad (2)$$

$$1. \quad 0 \leq C_p / C_n \leq 1.2 \quad (3)。$$

[0017] ここで、 E_p は3.0V (vs. Li/Li⁺)以上4.25V (vs. Li/Li⁺)以下の充放電範囲における正極の充放電効率である。 E_n は1.4V (vs. Li/Li⁺)以上2.0V (vs. Li/Li⁺)以下の充放電範囲における負極の充放電効率である。 C_p は正極の充放電範囲が3.0V (vs. Li/Li⁺)以上4.25V (vs. Li/Li⁺)以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²) である。 C_n は負極の充放電範囲が1.4V (vs. Li/Li⁺)以上2.0V (vs. Li/Li⁺)以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²) である。

[0018] 二次電池は、例えば、リチウムイオン電池であり得る。二次電池の具体例として、非水電解質二次電池を挙げることができる。非水電解質二次電池を、単に非水電解質電池と呼ぶことがある。

[0019] E_p 及び E_n を(1)式の関係および(2)式の範囲に特定する理由と、 C_n に対する C_p の比(C_p/C_n)を(3)式の範囲に特定する理由とを説明する。

[0020] 上述した(1)式($E_p > E_n$)を満たしているということは、正極の充放電効率と比較して負極の充放電効率が低いことを示す。(2)式($E_n \geq 94\%$)を満たしているということは、負極の充放電効率が適度に高く、低すぎないことを示す。これら(1)式および(2)式の両方を満たしているということは、正極と負極との間で充放電のバランスが適切に調整されていることを示す。このような状態にある電池では、充電状態(State Of Charge; SO

C) が0%であるときの正極電位が下がりにくい。具体例として、上記第1正極活物質と第2正極活物質とを組み合わせた系の正極を含む二次電池において、当該電池を0.2Cの電流値で電池電圧1.8Vまで放電した時の正極の開回路電圧が、3.6V (vs. Li / Li^+) 以上3.9V (vs. Li / Li^+) 以下の範囲内にあり得る。放電状態における正極電位が下がりにくいため、電池のサイクル寿命性能を大きく向上させることが可能である。また、正極と比べて負極の充放電効率が下がっていることで、負極活物質についての二相共存反応領域の使用範囲が狭められるため、サイクル寿命性能が改善する。

[0021] 図8は、実施形態に係る電池の充放電曲線の一例を示すグラフである。図8のグラフにおける横軸は電池の容量(Ah)、縦軸は電極電位(v s. Li / Li^+)を示す。当該グラフは、正極の充電曲線83及び放電曲線93、並びに負極の充電曲線82及び放電曲線92を示す。正極の充電曲線83と放電曲線93のそれぞれの横軸方向への長さの差は小さく、正極の充放電効率 E_p が高いことがわかる。他方、負極の充電曲線82と放電曲線92との間の横軸方向の長さの差は正極についてのそれよりも大きく、負極の充放電効率 E_n の方が正極の充放電効率 E_p よりも低いことがわかる。負極の充放電効率の方が低いため、放電終止電圧に到達する間際に、正極電位が大きく低下する前に負極電位が上昇する。そのため、放電に伴って正極電位が大幅に低下する前に、電池の放電終止電圧、例えば、1.8Vの放電終止電圧に到達できる。このように、放電状態(例えば、SOC = 0%の時)の正極電位 P_0 が低くならず、正極電位が極端に下がりきらない状態で放電を終了できる。

[0022] E_n の値のより好ましい範囲は94.0%以上96.5%以下である。 E_n の値をこの範囲に特定することにより、サイクル性能をより向上することができる。

[0023] 上記(3)式($1.0 \leq C_p / C_n \leq 1.2$)を満たしているということは、正極容量が負極容量と比較して同等から1.2倍程度であることを示す。正極容量が負極容量以上であることで、正極電位が下がることを低減できる。負極容量に対する正極容量の比(C_p / C_n)が1.2以下であると、高い

エネルギー密度を確保できる。

[0024] 以上説明した理由により、 E_p 及び E_n を（１）式の関係および（２）式の範囲に特定すると共に、 C_p と C_n との比を（３式）の範囲に特定することにより、サイクル性能を向上することが可能である。

[0025] 第１、第２の正極活物質のそれぞれの組成、正極活物質中の第１、第２の正極活物質の配合割合、第１、第２の負極活物質のそれぞれの組成、負極活物質中の第１、第２の負極活物質の配合割合、正極活物質含有層の厚み、負極活物質含有層の厚み、並びに組立後の電池に対するエージング条件を含め、電池製造の際の設計を適宜組合わせることで、（１）式、（２）式、及び（３）式の全てを満たす二次電池を得ることができる。後段の実施例にて、具体例を示す。例えば、 E_p に対しては、正極活物質中の第２の正極活物質の重量比率の影響が大きい。 E_n に対しては、負極活物質中の第２の負極活物質の重量比率の影響が大きい。

[0026] リチウム含有マンガン酸化物（第１の正極活物質）とリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物（第２の正極活物質；以後、NCM）とを併せて用いた正極と、例えば、スピネル構造を有し $Li_4Ti_5O_{12}$ で表されるチタン酸リチウム等のリチウムチタン酸化物を用いた負極とを組み合わせた系の電池では、正極に用いるNCMの比率が低いと負極で発生する還元ガスの抑制が少ない。他方、NCMは作動電位が低く、また初期充放電効率が低い。そのため、正極に用いるNCMの比率が高いと、正極の作動電位が下がる。さらに、NCMの比率が高いと正極初期の充放電効率が低いため、SOC = 0%である時の正極電位が低くなり得る。即ち、正極中のNCM比率が高いほど正極の作動範囲が低い電位にまで広がり、NCMのサイクル寿命の劣化が進む電位が充放電範囲に含まれやすくなる。このように、高いNCM比率は、正極の劣化を加速させる要因になり、その影響により電池のサイクル寿命が短くなり得る。

[0027] 正極活物質中の第２の正極活物質の含有量が2wt%以上20wt%以下であることが好ましい。正極活物質のうち第２の正極活物質（NCM）の含有量が2wt%以上であると、負極における非水電解質の還元分解で発生するガ

スを正極で吸収する効果を発揮できる。第2の正極活物質の含有量が20 wt %以下であると、正極の作動電位を十分に高く維持できる。また、正極の充放電効率を良好に保てる。正極活物質中の第2の正極活物質の含有量のより好ましい範囲は3 wt %以上20 wt %以下である。

[0028] 第1の負極活物質としては、例えば、上述したスピネル構造のチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を挙げることができるが、当該チタン酸リチウムは、充放電効率が高いうえ、充放電の際のリチウムイオンの挿入－脱離に伴う膨張収縮が極めて少ない。第1の負極活物質とともに、第1の負極活物質のリチウムチタン酸化物とは異なるLi挿入－脱離酸化物を第2の負極活物質として併用することで、サイクル寿命性能を改善することができる。ここでいう上記リチウムチタン酸化物とは異なるLi挿入－脱離酸化物（第2の負極活物質）とは、正負極間の電荷のキャリアイオンであるLiイオンの挿入および脱離が可能な金属酸化物や金属含有複合酸化物等の酸化物のうち、第1の負極活物質としての上記リチウムチタン酸化物以外の酸化物を含む。具体例としてニオブチタン複合酸化物および酸化チタンからなる群より選択される1以上のLi挿入－脱離酸化物を挙げることができる。上記チタン酸リチウム等のリチウムチタン酸化物（第1の負極活物質）を単独で用いた負極では放電時に、高い充放電効率に起因して、当該酸化物内部のリチウム拡散があまり良くない放電末期を経由する。上記第1の負極活物質と共に上記の第2の負極活物質を用いた負極では、第1の負極活物質を単独で用いた負極と比較して充放電効率下がっている。それにより、第1の負極活物質の放電末期を経由することを避けることができる。

[0029] 他方、第2の負極活物質の割合が多くなると、充放電の際の負極の膨張収縮に起因して、サイクル寿命性能が低下し得る。例えば、ニオブチタン複合酸化物を単独で用いた負極では充放電時における体積膨張収縮が大きいため、チタン酸リチウムを用いた負極と比較してサイクル性能が低くなりがちである。

[0030] これらのことから、負極活物質のうち第2の負極活物質の含有量が3 wt

%以上30wt%以下であることが好ましい。負極活物質中の第2の負極活物質の含有量のより好ましい範囲は3wt%以上20wt%以下である。

[0031] 二次電池を0.2Cで1.8Vまで放電した時の正極の開回路電圧を3.6V (vs. Li/Li⁺) 以上3.9V (vs. Li/Li⁺) 以下にすることが望ましい。このように放電した二次電池は、0%の充電状態(SOC)にあり得る。開回路電圧を3.6V (vs. Li/Li⁺) 以上にするにより、正極電位が下がりにくくなるため正極の劣化を抑制することができる。また、開回路電圧を3.9V (vs. Li/Li⁺) 以下にするにより、正極の開回路電圧が3.9V (vs. Li/Li⁺) よりも高い範囲を充放電領域として使用することができるため、高容量を得ることができる。二次電池を0.2Cで1.8Vまで放電した時の正極の開回路電圧のより好ましい範囲は、3.69V (vs. Li/Li⁺) 以上3.80V (vs. Li/Li⁺) 以下である。

[0032] 以下、実施形態に係る電池を詳細に説明する。

[0033] (1) 正極

正極は、正極集電体と、正極集電体の一方または両方の面に担持される正極活物質含有層とを含む。

[0034] 正極活物質含有層は、第1の正極活物質としてのリチウム含有マンガン酸化物と第2の正極活物質としてのリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物とを含む。

[0035] リチウム含有マンガン酸化物は、例えば、化学式LiMn_{2-x}M_xO₄で表される化合物であるスピネル型マンガン酸リチウムを含む。ここでMは、Mg、Ti、Cr、Fe、Co、Zn、Al、およびGaからなる群より選択される少なくとも一つである。添字xは、0.22以上0.7以下である。以降、リチウム含有マンガン酸化物を“LMO”と表記することがある。

[0036] リチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物は、例えば、LiNi_{1-y-z}Co_yMn_zO₂ (ここで、0<y<1、0<z<1及び0<y+z<1)を含む。

[0037] 正極活物質は、第1、第2の正極活物質以外の他の正極活物質を含んでも良い。他の正極活物質は、例えば、リチウム含有コバルト酸化物、リチ

ウム含有ニッケルコバルト複合酸化物、及びリチウム含有マンガンコバルト酸化物からなる群より選択される1以上の化合物を含むことができる。リチウム含有コバルト酸化物の例は、 Li_wCoO_2 を含む。当該化学式 Li_wCoO_2 における添字 w の範囲は、 $0 < w \leq 1$ である。リチウムニッケルコバルト複合酸化物の例は、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）を含む。リチウムマンガンコバルト酸化物の例は、 $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < y < 1$ ）を含む。

[0038] 正極活物質は、例えば、粒子状である。粒子状である場合には、正極活物質は、一次粒子であってもよいし、又は一次粒子の凝集した二次粒子であってもよい。

[0039] 第1の正極活物質の粒子の平均粒子径は $8.0\mu\text{m}$ 以上 $11.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、第2の正極活物質の粒子の平均粒子径は $5.2\mu\text{m}$ 以上 $6.8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0040] 正極活物質含有層は、必要に応じて結着剤及び導電剤を含むことができる。

[0041] 結着剤は、活物質と導電剤とを結着させ得る。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）、又はフッ素系ゴムが含まれる。使用する結着剤の種類は、1種又は2種以上にすることができる。

[0042] 導電剤は、電子導電性を高め、集電体との接触抵抗を抑え得る。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、カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブなどの炭素材料が含まれる。使用する導電剤の種類は、1種又は2種以上にすることができる。

[0043] 正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質80重量%～95重量%、導電剤3重量%～18重量%、結着剤2重量%～7重量%の範囲にすることが好ましい。

[0044] 集電体としては、例えば、電気伝導性の高い材料を含むシートを使用することができる。例えば、集電体としては、アルミニウム箔またはアルミニウ

ム合金箔を使用することができる。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用する場合、その厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。アルミニウム合金箔は、マグネシウム (Mg)、チタニウム (Ti)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn)、及びケイ素 (Si) 等を含むことができる。また、アルミニウム合金箔は、他の遷移金属を含んでいてもよい。アルミニウム合金箔における遷移金属の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。遷移金属としては、例えば、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、又はクロム (Cr) を挙げることができる。集電体は、アルミニウム箔、又は、アルミニウムと、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから成る群より選択される一以上の元素とを含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0045] 正極集電体は、その表面に活物質含有層を担持していない部分を含むことができる。この部分は、例えば、正極集電タブとして働くことができる。或いは、正極は、正極集電体とは別体の正極集電タブをさらに具備することもできる。別体の正極集電タブは、正極に電氣的に接続され得る。

[0046] 正極の厚さは、 $80\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。ここで、正極の厚さは、正極活物質含有層と正極集電体の合計厚さである。正極集電体の両面に正極活物質含有層が担持されている場合には、2つの正極活物質含有層と正極集電体の合計厚さが正極厚さである。正極の厚さを $80\mu\text{m}$ 以下にすることにより、正極の抵抗を低くすることができるため、正極にかかる過電圧を小さくすることができる。それにより、放電末期の正極電位の低下を抑制することができるため、正極の過放電による劣化を抑えることができる。実用的な電池容量を確保するため、正極の厚さは、 $65\mu\text{m}$ 以上にすることが望ましい。

[0047] 正極活物質含有層の密度は、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下にすることが好ましい。これにより、正極の厚さが例えば $80\mu\text{m}$ 以下と薄くても、実用に耐え得る正極容量を確保することができる。

[0048] 正極活物質含有層の目付、すなわち単位面積当たりの重量 (g/m^2) は、

例えば、 80 g/m^2 以上 130 g/m^2 以下にすることができる。

[0049] 正極の製造では、まず、例えば正極活物質、正極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁させ、得られたスラリーを正極集電体に塗布して乾燥させることにより正極活物質含有層を作製した後、プレスを施す。その他、正極活物質、正極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、正極活物質含有層として用いてもよい。

[0050] (2) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の一方または両方の面に担持される負極活物質含有層とを含む。負極活物質含有層は、第1の負極活物質および第2の負極活物質としてリチウムチタン酸化物およびそれとは異なるLi挿入一脱離酸化物をそれぞれ含む。

[0051] 負極集電体は、表面に負極活物質含有層を担持していない部分を含むことができる。この部分は、負極タブとして働くことができる。或いは、負極は、負極集電体とは別体の負極タブを含むこともできる。

[0052] 第1の負極活物質としてのリチウムチタン酸化物には、例えば、スピネル型構造を有するチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_{4+v}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される化合物；ここで、 v は充放電により変化する値で、 $0 \leq v \leq 3$ ）、及びラムスデライト型のチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_{2+v}\text{Ti}_3\text{O}_7$ で表される化合物；ここで、 v は充放電により変化する値で、 $0 \leq v \leq 3$ ）等を挙げることができる。一方、酸素のモル比についてはスピネル型 $\text{Li}_{4+v}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では12、ラムスデライト型 $\text{Li}_{2+v}\text{Ti}_3\text{O}_7$ では7と形式的には示しているが、酸素ノンストイキオメトリーなどの影響によってこれらの値は変化し得る。第1チタン含有酸化物がスピネル構造を有し $\text{Li}_{4+v}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される化合物（ $0 \leq v \leq 3$ ）を含むことが望ましい。

[0053] 上記リチウムチタン酸化物以外のLi挿入一脱離酸化物、つまり第2の負極活物質には、例えば、 1.4 V (vs. Li/Li^+) 以上 2.0 V (vs. Li/Li^+) 以下の範囲においてLi挿入一脱離の電位を有する酸化物を用いることができる。具体例として、酸化チタン（チタニア）、ホランダイト型チ

タン複合酸化物、上記リチウムチタン酸化物の構成元素の一部を異種元素で置換したりチウムチタン複合酸化物、直方晶型 (orthorhombic) チタン含有複合酸化物、ニオブチタン複合酸化物等のチタン含有酸化物が含まれる。他の例として、TiとP、V、Sn、Cu、Ni、Nb及びFeからなる群より選択される少なくとも1種類の元素とを含有する金属複合酸化物を挙げることができる。第2の負極活物質の種類は1種類または2種類以上に行うことができる。

[0054] 酸化チタンとしては、単斜晶型二酸化チタン (Li_uTiO_2 (B)) で表される化合物；ここでuは充放電状態により変化する値で、 $0 \leq u \leq 1$ ）、アナターゼ型二酸化チタン、及びルチル型二酸化チタンが挙げられる。

[0055] 直方晶型リチウムチタン含有酸化物としては、一般式 $\text{Li}_{2+q}\text{Na}_{2-r}\text{M1}_s\text{Ti}_{6-t}\text{M2}_t\text{O}_{14+\delta}$ で表され、M1はCs及び／又はKであり、M2はZr、Sn、V、Nb、Ta、Mo、W、Fe、Co、Mn、及びAlのうち少なくとも1つを含む化合物が挙げられる。各々の添字の範囲はそれぞれ、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 2$ 、 $0 \leq s \leq 2$ 、 $0 \leq t < 6$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ である。

[0056] ニオブチタン複合酸化物としては、単斜晶型リチウムニオブチタン含有酸化物および直方晶型Na含有ニオブチタン複合酸化物を挙げることができる。単斜晶型リチウムニオブチタン含有酸化物としては、一般式 $\text{Li}_m\text{Ti}_{1-n}\text{M3}_n\text{Nb}_{2-p}\text{M4}_p\text{O}_{7+\sigma}$ で表され、M3はZr、Si、Sn、Fe、Co、Mn及びNiから成る群から選択される少なくとも1つであり、M4はV、Nb、Ta、Mo、W及びBiから成る群から選択される少なくとも1つである化合物が挙げられ、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n < 1$ 、 $0 \leq p < 2$ 、 $-0.3 \leq \sigma \leq 0.3$ である。直方晶型Na含有ニオブチタン複合酸化物としては、一般式 $\text{Li}_{2+g}\text{Na}_{2-j}\text{M5}_h\text{Ti}_{6-j-k}\text{Nb}_j\text{M6}_k\text{O}_{14+\delta}$ で表される化合物を挙げることができる。一般式において、M5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つであり、M6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つであり $0 \leq g < 2$ 、 $0 \leq h < 2$ 、 $0 < j < 2$ 、 $0 \leq k < 3$ 、 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$ である。M6が、Sn, V, Ta, Mo, W, Fe, Co及びMnからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0057] 負極活物質含有層は、第2負極活物質としてニオブチタン複合酸化物および酸化チタンからなる群より選択される1以上を含み得る。特に、第2負極活物質は、例えば、単斜晶型リチウムニオブ含有酸化物および／又は単斜晶型二酸化チタンであり得る。

[0058] 負極活物質は、第1、第2の負極活物質以外の他の負極活物質を含んでも良い。他の負極活物質は、例えば、金属、金属合金、金属硫化物、金属窒化物、黒鉛質材料、炭素質材料を含む。金属としては、例えば、アルミニウムやリチウム等を挙げることができる。金属合金としては、例えば、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム合金等を挙げることができる。金属以外にも、例えば、シリコンのような半金属を負極活物質として用いることができる。金属硫化物としては、例えば、 TiS_2 のような硫化チタン、 MoS_2 のような硫化モリブデン、 FeS 、 FeS_2 、及び Li_dFeS_2 （添字dは、 $0.9 \leq d \leq 1.2$ ）のような硫化鉄が挙げられる。金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物（例えば、 Li_eCo_fN 、ここで、 $0 < e < 4$ であり、 $0 < f < 0.5$ である）などのリチウム窒化物が挙げられる。黒鉛質材料および炭素質材料としては、例えば、黒鉛（例えば、天然黒鉛、又は人造黒鉛）、コークス、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素を挙げることができる。

[0059] 負極活物質は、例えば、粒子状である。粒子状である場合には、負極活物質は、一次粒子であってもよいし、又は一次粒子の凝集した二次粒子であってもよい。

[0060] 第1、第2負極活物質の粒子の平均粒子径は $0.8 \mu m$ 以上 $1.2 \mu m$ 以下であることが好ましい。

[0061] 負極活物質含有層は、必要に応じて導電剤及び結着剤を含んでも良い

。

[0062] 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、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリイミド、ポリアミドなどを挙げることができる。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] 負極導電剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなど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。

[0064] 負極活物質含有層における負極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、負極活物質70重量%以上96重量%以下、導電剤2重量%以上28重量%以下および結着剤2重量%以上28重量%以下にすることが好ましい。

[0065] 負極活物質含有層の密度は、 2.0 g/cm^3 以上にすることが好ましい。

[0066] 集電体は、アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔であることが好ましい。アルミニウム箔又はアルミニウム合金箔を使用する場合、その厚さは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。アルミニウム合金箔は、マグネシウム（Mg）、チタニウム（Ti）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、及びケイ素（Si）等を含むことができる。また、アルミニウム合金箔は、他の遷移金属を含んでいてもよい。アルミニウム合金箔における遷移金属の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。遷移金属としては、例えば、鉄（Fe）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、又はクロム（Cr）を挙げることができる。集電体は、アルミニウム箔、又は、アルミニウムと、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから成る群より選択される一以上の元素とを含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。

[0067] 負極は、例えば負極活物質、負極導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、得られたスラリーを、負極集電体に塗布し、乾燥し、負極活物質含有層を作製した後、プレスを施すことにより作製される。その他、負極活物質、負

極導電剤及び結着剤をペレット状に形成し、負極活物質含有層として用いてもよい。

[0068] 負極の厚さは、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることができる。ここで、負極の厚さは、負極活物質含有層と負極集電体の合計厚さである。負極集電体の両面に負極活物質含有層が担持されている場合には、2つの負極活物質含有層と負極集電体の合計厚さが負極厚さである。

[0069] 負極活物質含有層の目付、すなわち単位面積当たりの重量 (g/m^2) は、 $40\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $65\text{ g}/\text{m}^2$ 以下にすることができる。

[0070] (3) 非水電解質

非水電解質としては、電解質を非水溶媒に溶解し調整される液状非水電解質、液状非水電解質と高分子材料を複合化したゲル状非水電解質等が挙げられる。

[0071] 電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、ジフルオロリン酸リチウム (LiPO_2F_2)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]、四フッ化アルミニウムリチウム (LiAlF_4) などのリチウム塩を挙げることができる。これらの電解質は、単独または2種類以上を混合してもよい。電解質は、六フッ化リン酸リチウムを含むものが好ましい。

[0072] 電解質は、非水溶媒に対して 0.5 mol/L 以上 2.5 mol/L 以下の範囲で溶解させることが好ましい。

[0073] 非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート；ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン (THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) などの環状エーテル；ジメトキシエタン (DME) などの鎖状エーテル； γ -ブ

チロラクトン（BL）などの環状エステル；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル；アセトニトリル（AN）；スルホラン（SL）等の有機溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

[0074] ゲル状非水電解質に用い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）、ポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。

[0075] 正極と負極とは、電極群を構成することができる。電極群においては、正極活物質含有層と負極活物質含有層とが、例えば、セパレータを介して対向することができる。

[0076] 電極群は、様々な構造を有することができる。例えば、電極群は、スタック型の構造を有することができる。スタック型構造の電極群は、例えば、複数の正極及び複数の負極を、正極活物質含有層と負極活物質含有層との間にセパレータを挟んで交互に積層することによって得ることができる。或いは、電極群は、捲回型の構造を有することができる。捲回型の電極群は、例えば、一枚のセパレータと、一枚の負極と、もう一枚のセパレータと、一枚の正極とをこの順で積層させて積層体を作り、この積層体を捲回することによって得ることができる。

[0077] セパレータの材質は、特に限定されない。セパレータは、電氣的絶縁性を有することが望ましい。セパレータとしては、例えば、多孔質フィルム（porous film）、微多孔性の膜（microporous film）、織布、若しくは不織布、又はこれらのうち同一材若しくは異種材の積層物などを用いることができる。セパレータを形成する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合ポリマー、エチレンーブテン共重合ポリマー、ポリオレフィン、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、及びビニロンのようなポリマーなどを挙げることができる。セパレータの材料は1種類であってもよく、或いは、2種類以上を組合せて用いてもよい。

[0078] セパレータの厚さは、2 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。

[0079] 実施形態に係る二次電池は、正極端子及び負極端子を更に具備することができる。正極端子は、その一部が正極の一部に電氣的に接続されることによって、正極と外部端子との間で電子が移動するための導体として働くことができる。正極端子は、例えば、正極集電体、特に正極タブに接続することができる。同様に、負極端子は、その一部が負極の一部に電氣的に接続されることによって、負極と外部端子との間で電子が移動するための導体として働くことができる。負極端子は、例えば、負極集電体、特に負極タブに接続することができる。

[0080] 外装部材は、電極群及び非水電解質を収容する。非水電解質は、外装部材内で、電極群に含浸され得る。正極端子及び負極端子のそれぞれの一部は、外装部材から延出させることもできる。

[0081] 外装部材は、ラミネートフィルムから形成してもよいし、金属製容器で構成してもよい。金属製容器を用いる場合、蓋は容器と一体または別部材にすることができる。金属製容器の肉厚は0.5 mm以下、0.2 mm以下であるとより好ましい。外装部材の形状としては、扁平型、角型、円筒型、コイン型、ボタン型、シート型、積層型などが挙げられる。携帯用電子機器などに搭載される小型電池の他、二輪ないしは四輪の自動車に搭載される大型電池でもよい。

[0082] ラミネートフィルム製外装部材の肉厚は0.2 mm以下であることが望ましい。ラミネートフィルムの例には、樹脂フィルムと樹脂フィルム間に配置された金属層とを含む多層フィルムが挙げられる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えば、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。

[0083] 金属製容器は、アルミニウムまたはアルミニウム合金などから作られる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む

合金が好ましい。アルミニウムまたはアルミニウム合金において、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属の含有量は100ppm以下にすることが高温環境下での長期信頼性、放熱性を飛躍的に向上させる上で好ましい。

[0084] アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器は、平均結晶粒径が50 μ m以下、より好ましくは30 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下であることが望ましい。平均結晶粒径を50 μ m以下とすることによって、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる金属製容器の強度を飛躍的に増大させることができ、容器のより一層の薄肉化が可能になる。その結果、軽量かつ高出力で長期信頼性に優れた車載などに適切な二次電池を実現することができる。

[0085] 次に、実施形態に係る二次電池の具体例を、図面を参照しながら説明する。

[0086] まず、図1及び図2を参照しながら、実施形態に係る第1の例の二次電池を説明する。

[0087] 図1は、実施形態に係る二次電池の一例の一部切欠斜視図である。図2は、図1に示す二次電池のA部の拡大断面図である。

[0088] 図1及び図2に示す二次電池100は、扁平型の電極群1とラミネートフィルム製の外装部材7を具備する。扁平型の電極群1は、負極2と、正極3と、セパレータ4とを含む。扁平型の電極群1は、負極2と正極3とがその間にセパレータ4を介して扁平形状に捲回されたものである。

[0089] 負極2は、図2に示すように、負極集電体2aと、負極集電体2a上に担持された負極活物質含有層2bとを具備する。なお、図2に示すように、負極2の最外側に位置する部分では、負極集電体2aの2つの主面のうち正極3と向き合わない主面上には、負極活物質含有層2bが担持されていない。負極2のその他の部分では、負極集電体の両方の主面上に、負極活物質含有層2bが担持されている。正極3は、図2に示すように、正極集電体3aと、正極集電体3aの2つの主面上に担持された正極活物質含有層3bとを具備する。

[0090] 負極 2 には帯状の負極端子 5 が電氣的に接続されている。正極 3 には帯状の正極端子 6 が電氣的に接続されている。

[0091] 電極群 1 は、ラミネートフィルム製の外装部材 7 内に、負極端子 5 及び正極端子 6 の端部を外装部材 7 から延出させた状態で収容されている。ラミネートフィルム製の外装部材 7 内には、図示しない非水電解質が収容されている。非水電解質は、電極群 1 に含浸されている。ラミネートフィルム製の外装部材 7 は、一端部に負極端子 5 と正極端子 6 とを挟んだ状態で、この端部及びこの端部と直交する二端部それぞれを熱融着させることにより封止されている。

[0092] 次に、実施形態に係る電池の他の例を、図 3 を参照しながら詳細に説明する。図 3 は、実施形態に係る電池の他の例を示す一部切欠き斜視図である。

[0093] 図 3 に示す電池 100 は、外装部材が金属製容器 17a 及び封口板 17b から構成されている点で、図 1 及び図 2 に示す電池 100 と異なる。

[0094] 扁平型の電極群 1 は、図 1 及び図 2 に示す電池 100 における電極群 1 と同様に、負極と、正極と、セパレータとを含む。また、図 1 と図 3 との間で、電極群 1 は同様な構造を有している。ただし図 3 では、後述するとおり負極端子 5 及び正極端子 6 に代わって、負極リード 15a 及び正極リード 16a が、それぞれ、負極及び正極に電氣的に接続されている。

[0095] 図 3 に示す電池 100 では、このような電極群 1 が、金属製容器 17a の中に収容されている。金属製容器 17a は、図示しない電解質をさらに収容している。金属製容器 17a は、金属製の封口板 17b により封止されている。金属製容器 17a と封口板 17b とは、例えば、外装部材としての外装缶を構成する。

[0096] 負極リード 15a は、その一端が負極集電体に電氣的に接続され、他端が負極端子 15 に電氣的に接続されている。正極リード 16a は、その一端が正極集電体に電氣的に接続され、他端が封口板 17b に固定された正極端子 16 に電氣的に接続されている。正極端子 16 は、封口板 17b に絶縁部材 17c を介して固定されている。正極端子 16 と封口板 17b とは、絶縁部

材 1 7 c により電氣的に絶縁されている。

[0097] 図 4 及び図 5 に、電池のさらに他の例として、スタック型の電極群を含む電池を示す。図 4 は、実施形態に係る電池のさらに他の例を示す一部切欠き斜視図である。図 5 は、図 4 に示す電池の B 部の拡大断面図である。

[0098] 図 4 及び図 5 に示す例の電池 1 0 0 は、図 4 及び図 5 に示す電極群 1 と、図 4 及び図 5 に示す外装部材 7 と、図 4 及び図 5 に示す正極端子 6 と、図 4 に示す負極端子 5 とを具備している。

[0099] 図 4 及び図 5 に示す電極群 1 は、複数の正極 3 と、複数の負極 2 と、1 枚のセパレータ 4 とを備える。

[0100] 各正極 3 は、図 5 に示すように、正極集電体 3 a と、この正極集電体 3 a の両面に形成された正極活物質含有層 3 b とを備えている。また、図 5 に示すように、正極集電体 3 a は、表面に正極活物質含有層 3 b が形成されていない部分を含んでいる。この部分は、正極集電タブ 3 c として働く。

[0101] 各負極 2 は、負極集電体 2 a と、この負極集電体 2 a の両面に形成された負極活物質含有層 2 b とを備えている。また、負極集電体 2 a は、表面に負極活物質含有層 2 b が形成されていない部分を含んでいる（図示せず）。この部分は、負極集電タブとして働く。

[0102] 図 5 に一部を示すように、セパレータ 4 は九十九折にされている。九十九折にされたセパレータ 4 の互いに対向する面によって規定される空間には、正極 3 又は負極 2 がそれぞれ配置されている。それにより、正極 3 と負極 2 とは、図 5 に示すように、正極活物質含有層 3 b と負極活物質含有層 2 b とがセパレータ 4 を間に介在させて対向するように積層されている。かくして、電極群 1 が形成されている。

[0103] 電極群 1 の正極集電タブ 3 c は、図 5 に示すように、正極活物質含有層 3 b 及び負極活物質含有層 2 b のそれぞれの端部よりも外まで延出している。これらの正極集電タブ 3 c は、図 5 に示すように、1 つにまとめられて、正極端子 6 に接続されている。また、図示はしていないが、電極群 1 の負極集電タブも正極活物質含有層 3 b 及び負極活物質含有層 2 b のそれぞれの他方

の端部よりも外まで延出している。これらの負極集電タブは、図示していないが、1つにまとめられて、図4に示す負極端子5に接続されている。

[0104] このような電極群1は、図4及び図5に示すように、ラミネートフィルム製の外装容器からなる外装部材7に收容されている。

[0105] 外装部材7は、アルミニウム箔71とその両面に形成された樹脂フィルム72及び73とからなるアルミニウム含有ラミネートフィルムから形成されている。外装部材7を形成するアルミニウム含有ラミネートフィルムは、折り曲げ部7dを折り目として、樹脂フィルム72が内側を向くように折り曲げられて、電極群1を收容している。また、図4及び図5に示すように、外装部材7の周縁部7bにおいて、樹脂フィルム72の互いに向き合った部分が、間に正極端子6を挟み込んでいる。同様に、外装部材7の周縁部7cにおいて、樹脂フィルム72の互いに向き合った部分が、間に負極端子5を挟み込んでいる。正極端子6及び負極端子5は、外装部材7から、互いに反対の向きに延出している。

[0106] 正極端子6及び負極端子5を挟み込んだ部分を除く外装部材7の周縁部7a、7b及び7cにおいて、樹脂フィルム72の互いに対向した部分が熱融着されている。

[0107] また、電池100では、正極端子6と樹脂フィルム72との接合強度を向上させるために、図5に示すように、正極端子6と樹脂フィルム72との間に絶縁フィルム9が設けられている。また、周縁部7bにおいて、正極端子6と絶縁フィルム9とが熱融着されており、樹脂フィルム72と絶縁フィルム9とが熱融着されている。同様に、図示していないが、負極端子5と樹脂フィルム72との間にも絶縁フィルム9が設けられている。また、周縁部7cにおいて、負極端子5と絶縁フィルム9とが熱融着されており、樹脂フィルム72と絶縁フィルム9とが熱融着されている。すなわち、図5に示す電池100では、外装部材7の周縁部7a、7b及び7cの全てがヒートシールされている。

[0108] 外装部材7は、図示していない電解質を更に收容している。電解質は、電

極群 1 に含浸されている。

[0109] 図 4 及び図 5 に示す電池 100 では、図 5 に示すように、電極群 1 の最下層に複数の正極集電タブ 3c をまとめている。同様に、図示していないが、電極群 1 の最下層に複数の負極集電タブをまとめている。しかしながら、例えば、電極群 1 の中段付近に複数の正極集電タブ 3c 及び複数の負極集電タブを、それぞれ 1 つにまとめて、正極端子 6 及び負極端子 5 のそれぞれに接続することもできる。

[0110] 以上説明した第 1 の実施形態の二次電池によれば、リチウム含有マンガノ酸化物とリチウム含有ニッケルコバルトマンガノ酸化物とを含む正極活物質を含む正極活物質含有層と、リチウムチタン酸化物とそれ以外の Li 挿入－脱離酸化物とを含む負極活物質を含む負極活物質含有層とを含む。二次電池は、下記 (1) 式、(2) 式、並びに (3) 式を満たす：

$$E_p > E_n \quad (1)$$

$$E_n \geq 94\% \quad (2)$$

$$1.0 \leq C_p / C_n \leq 1.2 \quad (3)。$$

[0111] 上記二次電池によれば、正極電位の低下を抑制できる。従って、当該二次電池の充放電サイクル寿命性能を向上することができる。

[0112] (第 2 の実施形態)

第 2 の実施形態によると、電池パックが提供される。この電池パックは、第 1 の実施形態に係る二次電池を含む。

[0113] 実施形態に係る電池パックは、複数の電池を備えることもできる。複数の電池は、電氣的に直列に接続することもできるし、又は電氣的に並列に接続することもできる。或いは、複数の電池を、直列及び並列の組み合わせで電氣的に接続することもできる。すなわち、実施形態に係る電池パックは、組電池を備えていても良い。組電池の数は複数にすることができる。複数の組電池は、直列、並列、又は直列及び並列の組み合わせで電氣的に接続することができる。

[0114] 以下に、実施形態に係る電池パックの一例を、図 6 及び図 7 を参照しながら

ら説明する。図6は、実施形態に係る電池パックの一例を示す分解斜視図である。図7は、図6に示す電池パックの電気回路の一例を示すブロック図である。

[0115] 図6及び図7に示す電池パック20は、複数個の単電池21を備える。単電池21は、例えば、図1を参照しながら説明した実施形態に係る一例の扁平型の電池100であり得る。

[0116] 複数の単電池21は、外部に延出した負極端子5及び正極端子6が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ22で締結されることにより、組電池23を構成している。これらの単電池21は、図7に示すように互いに電氣的に直列に接続されている。

[0117] プリント配線基板24は、単電池21の負極端子5及び正極端子6が延出する側面に対向するように配置されている。プリント配線基板24には、図7に示すようにサーミスタ25、保護回路26及び外部機器への通電用端子27が搭載されている。なお、プリント配線基板24には、組電池23と対向する面に、組電池23の配線との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。

[0118] 正極側リード28は、組電池23の最下層に位置する正極端子6に接続され、その先端はプリント配線基板24の正極側コネクタ29に挿入されて電氣的に接続されている。負極側リード30は、組電池23の最上層に位置する負極端子5に接続され、その先端はプリント配線基板24の負極側コネクタ31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29及び31は、プリント配線基板24に形成された配線32及び33を通して保護回路26に接続されている。

[0119] サーミスタ25は、単電池21の温度を検出し、その検出信号は保護回路26に送信される。保護回路26は、所定の条件で保護回路26と外部機器への通電用端子27との間のプラス側配線34a及びマイナス側配線34bを遮断できる。所定の条件の一例としては、サーミスタ25の検出温度が所定温度以上になったときを挙げられる。また、所定の条件の他の例とは、単

電池 2 1 の過充電、過放電、又は過電流等を検出したときが挙げられる。この過充電等の検出は、個々の単電池 2 1 もしくは組電池 2 3 全体について行われる。なお、個々の単電池 2 1 を検出する場合、電池電圧を検出してもよいし、正極電位又は負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池 2 1 中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図 6 及び図 7 の電池パック 2 0 は、単電池 2 1 それぞれに電圧検出のための配線 3 5 が接続されている。これら配線 3 5 を通して検出信号が保護回路 2 6 に送信される。

[0120] 正極端子 6 及び負極端子 5 が突出する側面を除く組電池 2 3 の三側面には、ゴム若しくは樹脂からなる保護シート 3 6 がそれぞれ配置されている。

[0121] 組電池 2 3 は、各保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 と共に収容容器 3 7 内に収容される。即ち、収容容器 3 7 の長辺方向に沿う両方の内側面と短辺方向に沿う内側面それぞれに保護シート 3 6 が配置され、組電池 2 3 を介して反対側にある他方の短辺方向に沿う内側面にプリント配線基板 2 4 が配置される。組電池 2 3 は、保護シート 3 6 及びプリント配線基板 2 4 で囲まれた空間内に位置する。蓋 3 8 は、収容容器 3 7 の上面に取り付けられている。

[0122] なお、組電池 2 3 の固定には粘着テープ 2 2 に代えて、熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

[0123] 図 6 及び図 7 では単電池 2 1 を電氣的に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電氣的に並列に接続してもよい。さらに、組み上がった電池パックを直列及び／又は並列に電氣的に接続することもできる。

[0124] また、実施形態に係る電池パックの態様は用途により適宜変更される。実施形態に係る電池パックの用途としては、大電流の充放電におけるサイクル性能が望まれるものが好ましい。具体的な用途としては、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、及びアシスト自転車等の車載用が挙げられる。実施形態に係る電池パ

ックの用途としては、特に、車載用が好適である。

[0125] 第2の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る電池を備えている。従って、実施形態に係る電池パックは優れた寿命性能を有する。

[0126] 以下、正極活物質中の第2の正極活物質の含有量、負極活物質中の第2の負極活物質の含有量、正極の充放電効率 E_p 、負極の充放電効率 E_n 、正極の開回路電圧、正極と負極の厚さ並びに密度の測定方法を説明する。まず、電極の取り出し方法を説明する。

[0127] <電極の取り出し方法>

電池を完全放電して充電状態(SOC)を0%にする。例えば、1Cの電流値で1.8Vの電池電圧までの放電を行う。この電池を解体し、電極群を取り出す。電極群から正極及び負極をそれぞれ2cm角程度切り出す。切り出した各々の電極を50cc(cm^3)のエチルメチルカーボネートに浸漬し、1時間放置する。その後、電極を乾燥するため、1時間真空乾燥し、測定試料を得る。ここまでの操作は、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行う。なお、1Cは、二次電池の公称容量を1時間で充放電し得る電流値である。

[0128] <活物質の組成の測定>

電極に含まれている活物質の組成は、次のとおり測定できる。

[0129] 測定試料としての電極から、例えば、スパチュラなどを用いて活物質含有層を剥がし取り、粉末状の試料を得る。

[0130] 粉末状試料に対する粉末X線回折(X-Ray Diffraction; XRD)測定によって、活物質の結晶構造を同定する。測定は、CuK α 線を線源として、 2θ が 10° 以上 90° 以下の測定範囲で行う。この測定により、選定した粒子に含まれる化合物のX線回折パターンを得ることができる。

[0131] 粉末X線回折測定装置としては、例えば、Rigaku社製SmartLabを用いる。測定条件は以下の通りとする：

X線源：Cuターゲット

出力：45kV、200mA

ソーラスリット：入射及び受光共に 5°

ステップ幅：0.02 deg

スキャン速度：20 deg/分

半導体検出器：D/t e X U l t r a 250

試料板ホルダー：平板ガラス試料板ホルダー（厚さ0.5 mm）

測定範囲： $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲。

[0132] その他の装置を使用する場合は、上記と同等の測定結果が得られるように、粉末X線回折用標準S i 粉末を用いた測定を行い、ピーク強度及びピークトップ位置が上記装置と一致する条件に調整して測定を行う。

[0133] 続いて、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)によって、活物質を含有する試料を観察する。SEM観察においても試料が大気に触れないようにし、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気で行うことが望ましい。

[0134] 例えば、3000倍のSEM観察像にて、視野内で確認される一次粒子または二次粒子の形態を持つ幾つかの粒子を選定する。この際、選定した粒子の粒度分布ができるだけ広くなるように選定する。観察できた活物質粒子に対するEDX分析により、活物質の構成元素の種類および組成を特定する。これにより、選定したそれぞれの粒子に含まれる元素のうちLi以外の元素の種類及び量を特定することができる。複数の活物質粒子それぞれに対し同様の操作を行い、活物質粒子の混合状態を判断する。

[0135] 続いて、上述したように活物質含有層から採取した粉末状試料をアセトンで洗浄し乾燥する。得られた粉末を塩酸で溶解し、導電剤をろ過して除いた後、イオン交換水で希釈して測定試料を準備する。誘導結合プラズマ発光分光(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy; ICP-AES)分析法により測定試料中の含有金属比を算出する。

[0136] 活物質が複数種類ある場合は、各活物質に固有の元素の含有比率からその重量比を推定する。固有の元素と活物質の重量との比率はEDX分析により求めた構成元素の組成から判断する。例えば、正極の活物質含有層から得られた測定試料には、第1活物質としてリチウム含有マンガン酸化物と共に第2活

物質としてリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物が含まれ得る。この場合、求めた金属比から第1及び第2活物質それぞれの化学式および式量を算出し、採取した所定重量の活物質含有層に含まれる第1及び第2活物質の重量比を求める。第1及び第2活物質の重量比から、正極活物質中の第2活物質の含有量を得る。同様に、負極の活物質含有層から得られた測定試料には、第1活物質としてチタン酸リチウムと共に第2活物質としてそれ以外のLi挿入-脱離酸化物が含まれ得る。負極についても正極と同様に、金属比から第1及び第2活物質それぞれの化学式および式量を算出し、重量比を求め、負極活物質中の第2活物質の含有量を得る。

[0137] <正極の開回路電圧の測定>

二次電池を0.2Cで2.8VまでCCCV充電後、0.2Cで1.8Vまで放電する。次いで、Ar雰囲気中で二次電池を解体し、電極群を取り出す。取り出した電極群から正極を切り出す。この正極と、対向極である金属Liとを、エチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解させた電解液中に浸漬し、テスターにより金属Liに対する正極電位を測定し、0.2Cで1.8Vまで放電時の正極の開回路電圧V(vs. Li/Li⁺)とする。

[0138] <正負極の充電容量および充放電効率の測定方法>

上述した手順に沿って、放電状態の電池から取り出した電極群から正極および負極をそれぞれ切り出して測定試料を得る。測定試料としての各々の電極について、それぞれ単独に試験セルを作製し、充電容量および放電容量を測定する。充電容量と放電容量から、各電極の充放電効率を算出する。

[0139] 詳細には、測定試料としての電極(正極または負極の一方)と、対向極である金属Liとを、エチルメチルカーボネート(EMC)とエチレンカーボネート(EC)との混合溶媒に1mol/LのLiPF₆を溶解させた電解液とを用いて試験セルを作製する。

[0140] 正極を用いたセルについては、先ず、正極電位が4.25V(vs. Li/Li⁺)になるまで1Cで定電流定電圧(Constant Current-Constant Voltage

；CCCCV) 充電後、3.0 V (vs. Li/Li⁺) の電位まで1 Cで放電する。充電の際に充電した容量を測定し、充電容量として記録する。同様に、放電の際に放電した容量を測定し、放電容量として記録する。測定した充電容量と放電容量から、正極の充放電効率 E_p を算出する(E_p = [正極試料の放電容量] / [正極試料の充電容量] × 100%)。また、得られた充電容量 (mAh) を測定試料の面積 (m²) で除することで正極の単位面積当たりの充電容量 C_p (mAh/m²) を算出する(C_p = [正極試料の充電容量] / [正極試料の面積])。

[0141] 負極を用いたセルについては、先ず、負極電位が2.0 V (vs. Li/Li⁺) になるまで1 CでCCCCV充電後、1.4 V (vs. Li/Li⁺) の電位まで1 Cで放電する。充電の際に充電した容量を測定し、充電容量として記録する。同様に、放電の際に放電した容量を測定し、放電容量として記録する。測定した充電容量と放電容量から、負極の充放電効率 E_n を算出する(E_n = [負極試料の放電容量] / [負極試料の充電容量] × 100%)。また、得られた充電容量 (mAh) を測定試料の面積 (m²) で除することで負極の単位面積当たりの充電容量 C_n (mAh/m²) を算出する(C_n = [負極試料の充電容量] / [負極試料の面積])。

[0142] 上記測定の結果に基づいて、先に説明した(1)式、(2)式、(3)式を満たしているか否か判断できる。

[0143] <正極及び負極それぞれの厚さと活物質含有層の密度の測定方法>

まず、電極の厚みを、厚み測定機を用いて計測する。得られた値を、正極または負極の厚さとする。

[0144] 次に、裁断機を用いて、電極を1 cm × 1 cmサイズに打ち抜き、電極試料を得る。次いで、この電極試料の重量を測定する。次に、電極試料をN-メチルピロリドンなどの溶媒に浸漬することにより、電極試料から活物質含有層を除去する。なお、活物質含有層を剥がすために用いる溶媒としては、集電体を侵食せず且つ活物質含有層を剥がすことができるものであれば、特に限定されない。次いで、集電体試料の厚さと重量とを測定する。

[0145] 次に、電極試料の厚みから集電体試料の厚みを減じて、活物質含有層の厚みを算出する。この厚みから、活物質含有層の体積を算出する。また、電極試料の重量から集電体試料の重量を減じて、活物質含有層の重量を算出する。次いで、活物質含有層の重量を活物質含有層の体積で除することにより、活物質含有層の密度 (g / cm^3) を算出する。

実施例

[0146] 以下、実施例を詳細に説明する。

(実施例 1)

正極の作製

正極活物質として、 LiMn_2O_4 で表される平均粒径が $9.0 \mu\text{m}$ のリチウム含有マンガン酸化物粒子からなる第 1 正極活物質を 95 重量%と、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表される平均粒径が $6.0 \mu\text{m}$ のリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物粒子からなる第 2 正極活物質を 5 重量%とを用意した。正極活物質に、導電剤としてアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを 100 : 3 : 4 : 1.5 の重量比で N-メチルピロリドン (NMP) に分散させた。得られた分散液を、厚さが $12 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した。乾燥後にプレス処理を施し、正極活物質含有層を設けた。正極の片面当たりの目付およびプレス圧は、電極密度 (集電体を含まない) が $2.90 \text{g} / \text{cm}^3$ となり、且つ電極厚みが $70 \mu\text{m}$ となるように調整した。

[0147] 負極の作製

負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される平均粒径が $0.9 \mu\text{m}$ のチタン酸リチウム粒子からなる第 1 負極活物質を 90 重量%と、 TiNb_2O_7 で表される平均粒径が $1.1 \mu\text{m}$ のニオブチタン複合酸化物粒子からなる第 2 負極活物質を 10 重量%を用意した。負極活物質に、導電剤としてアセチレンブラックと、結着剤としての PVDF とを 100 : 4 : 2 の重量比で N-メチルピロリドン (NMP) に分散させた。得られた分散液を、厚さが $12 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥した。乾燥後にプレ

ス処理を施し、負極活物質含有層を設けた。負極の片面当たりの目付およびプレス圧は、電極密度（集電体を含まない）が 2.15 g/cm^3 となり、且つ電極厚みが $44 \mu\text{m}$ となるように調整した。

[0148] セパレータとして、厚さが $15 \mu\text{m}$ のセルロース製不織布セパレータを用意した。正極と負極の間にセパレータが配置されるように捲回し、渦巻き状の電極群を作製した。電極群をアルミニウム製容器内に収納した。これを乾燥機に投入し、 95°C で6時間真空乾燥を行った。乾燥後、露点 -50°C 以下に管理されたグローブボックスに運んだ。容器内に、エチルメチルカーボネート（MEC）とプロピレンカーボネート（PC）の混合溶媒に 1.2 mol/L の LiPF_6 を溶解させた電解液を 70 cc 注入した。なお、混合溶媒におけるMECの割合が 51.9 体積%で、PCの割合が 30.8 体積%であった。

[0149] 電解液を入れた外装容器は、 -90 kPa の減圧環境下において封止した。注液後、 1 C (0.5 A) で充電状態（State of Charge; SOC） 80% まで初充電を行い、 75°C の恒温槽で 24 h のエージングを行った。ここでは、電池電圧が 1.8 V の状態を $\text{SOC} = 0\%$ 及び電池電圧が 2.8 V の状態を $\text{SOC} = 100\%$ として、上記初充電を行った。エージング後、缶を開封し、再度 -90 kPa の減圧環境下に封止し、非水電解質電池を作製した。

[0150] （実施例2）

第2負極活物質として、ニオブチタン複合酸化物粒子の代わりに TiO_2 で表される平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ の単斜晶型二酸化チタン粒子を用いた。負極の片面当たりの目付を、負極の厚みが $45 \mu\text{m}$ となるように調整した。これらの変更を除いて実施例1に記載したのと同様の方法で非水電解質電池を作製した。

[0151] （実施例3-12、比較例1-8）

第1正極活物質、第2正極活物質、第1、第2の正極活物質の重量比率、第1負極活物質、第2負極活物質、第1、第2の負極活物質の重量比率、並びに正極及び負極それぞれについての厚さを表1に示す通りに設定すること

以外は実施例 1 と同様にして非水電解質電池を作製した。正極および負極のそれぞれの厚さは、目付を変更することにより調整した。

[0152] 表 1 において、“正極組成”の列は第 1 正極活物質と第 2 正極活物質の種類、及びそれらの重量比率を示す。“LMO”とは第 1 正極活物質としてのリチウム含有マンガン酸化物 (LiMn_2O_4) を示し、“NMC”とは第 2 正極活物質としてのリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) を示す。“負極組成”の列は、第 1 負極活物質と第 2 負極活物質の種類、及びそれらの重量比率を示す。“LTO”とは、第 1 負極活物質としてのチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を示す。“NTO”とは第 2 負極活物質としてのニオブチタン複合酸化物 (TiNb_2O_7) を示し、“ TiO_2 ”とは第 2 負極活物質としての二酸化チタン (TiO_2) を示す。

[0153] [表 1]

[表 1]	正極組成 (重量比率)	負極組成 (重量比率)	正極厚み / μm	負極厚み / μm
実施例 1	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	70	44
実施例 2	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : TiO_2 = 90 : 10	70	45
実施例 3	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	66	44
実施例 4	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	76	47
実施例 5	LMO : NCM = 80 : 20	LTO : NTO = 70 : 30	68	47
実施例 6	LMO : NCM = 97 : 3	LTO : NTO = 97 : 3	71	46
実施例 7	LMO : NCM = 97 : 3	LTO : TiO_2 = 97 : 3	71	46
実施例 8	LMO : NCM = 97 : 3	LTO : NTO = 70 : 30	71	49
実施例 9	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : TiO_2 = 70 : 30	71	48
実施例 10	LMO : NCM = 98 : 2	LTO : NTO = 98 : 2	71	47
実施例 11	LMO : NCM = 98 : 2	LTO : TiO_2 = 98 : 2	71	47
実施例 12	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	90	58
比較例 1	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 60 : 40	74	45
比較例 2	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : TiO_2 = 60 : 40	74	45
比較例 3	LMO : NCM = 60 : 40	LTO : NTO = 60 : 40	65	51
比較例 4	LMO : NCM = 80 : 20	LTO : NTO = 95 : 5	72	48
比較例 5	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	58	46
比較例 6	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : TiO_2 = 90 : 10	58	46
比較例 7	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : NTO = 90 : 10	77	44
比較例 8	LMO : NCM = 95 : 5	LTO : TiO_2 = 90 : 10	77	44

[0154] [測定および評価]

＜正極の開回路電圧＞

前述の方法により、非水電解質電池を 0.2C で 1.8V まで放電した時の正極の開回路電圧 V (vs. Li / Li^+) を測定した。測定結果を表 2 に示す。

[0155] ＜サイクル性能評価＞

45°C 環境下で電圧範囲 $1.8\text{V} \sim 2.8\text{V}$ にて 1C 定電流充放電サイクルを実施した。3000 サイクル後の容量維持率を下記表 2 に示す。

[0156] ＜正負極の充電容量および充放電効率＞

前述の方法により、正極および負極のそれぞれについて充電容量および放電容量を測定した。測定結果に基づいて算出した結果（正極の充放電効率 E_p 、負極の充放電効率 E_n 、及び正極と負極との単位面積当たりの容量比 C_p / C_n ）を表 2 に示す。

[0157]

[表2]

[表 2]	SOC 0%時の 正極開回路電圧 ／V	E_p ／%	E_n ／%	C_p/C_n	3000 サイクル後 容量維持率 ／%
実施例 1	3.75	97	95.6	1.1	96.8
実施例 2	3.70	97	96.2	1.1	96.3
実施例 3	3.69	97	95.6	1.0	96.7
実施例 4	3.80	97	95.6	1.2	96.9
実施例 5	3.70	95	94.3	1.1	94.6
実施例 6	3.72	97.3	96.2	1.1	94.8
実施例 7	3.71	97.3	96.5	1.1	94.7
実施例 8	3.75	97.3	94.3	1.1	94.6
実施例 9	3.78	97.3	94.7	1.1	94.3
実施例 10	3.78	97.4	96.2	1.1	89.9
実施例 11	3.80	97.4	96.6	1.1	90.5
実施例 12	3.69	97	95.6	1.1	91.7
比較例 1	3.72	97	93.7	1.1	88.4
比較例 2	3.71	97	93.9	1.1	88.6
比較例 3	3.69	93	92.6	1.1	86.3
比較例 4	3.59	95	95.6	1.1	89.7
比較例 5	3.64	97	95.6	0.9	89.2
比較例 6	3.66	97	96.2	0.9	89.8
比較例 7	3.91	97	95.6	1.3	88.4
比較例 8	3.93	97	95.9	1.3	88.7

[0158] 表2に示すとおり、実施例1～12の電池の全てにおいて、正極の充放電容量 E_p の方が負極の充放電容量 E_n よりも高く、負極の充放電容量 E_n が94%以上、且つ単位面積当たりの正極と負極との容量比 C_p/C_n が1.0以上1.2以下だった。つまり、実施例1～12では、上述した(1)式、(2)式、及び(3)式の全てを満たしていた。これら実施例1～12では、(1)式、(2)式、及び(3)式のうち少なくとも1つを満たしていない比較例1～8の電池と比較して、3000サイクル後の容量維持率が高かった。

[0159] 以上に説明した少なくとも一つの実施形態および実施例に係る二次電池は、(1)式、(2)式、及び(3)式の全てを満たしているため、SOCが0%である時の正極電位が下がりやすく、充放電サイクル寿命を向上することができる。

[0160] 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同様に、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ものである。

請求の範囲

[請求項1]

リチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物とを含む正極活物質を備える正極活物質含有層を含む正極と、

リチウムチタン酸化物と前記リチウムチタン酸化物とは異なるLi挿入－脱離酸化物とを含む負極活物質を備える負極活物質含有層を含む負極と、

非水電解質とを含み、かつ下記(1)式、下記(2)式、及び下記(3)式を満たす、二次電池。

$$E_p > E_n \quad (1)$$

$$E_n \geq 94\% \quad (2)$$

$$1. \ 0 \leq C_p / C_n \leq 1.2 \quad (3)$$

但し、 E_p は3.0V (vs. Li/Li⁺)以上4.25V (vs. Li/Li⁺)以下の充放電範囲における前記正極の充放電効率、 E_n は1.4V (vs. Li/Li⁺)以上2.0V (vs. Li/Li⁺)以下の充放電範囲における前記負極の充放電効率、 C_p は前記正極の充放電範囲が3.0V (vs. Li/Li⁺)以上4.25V (vs. Li/Li⁺)以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²)、 C_n は前記負極の充放電範囲が1.4V (vs. Li/Li⁺)以上2.0V (vs. Li/Li⁺)以下である時の単位面積当たりの充電容量 (mAh/m²)である。

[請求項2]

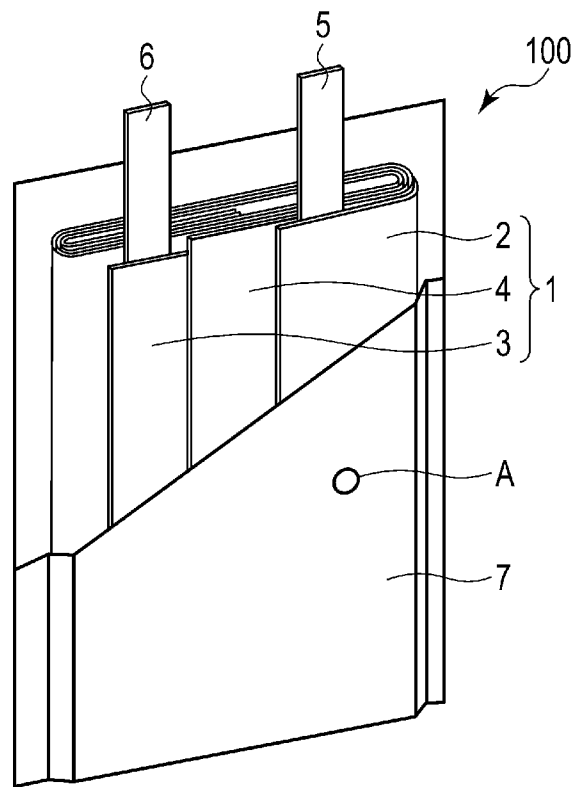
前記二次電池を0.2Cで1.8Vまで放電した時の前記正極の開回路電圧が3.6V (vs. Li/Li⁺)以上3.9V (vs. Li/Li⁺)以下である、請求項1に記載の二次電池。

[請求項3]

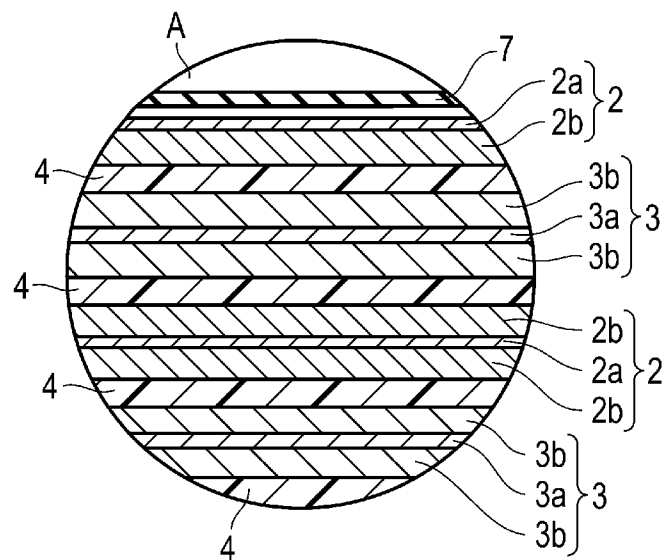
前記正極活物質における前記リチウム含有ニッケルコバルトマンガン酸化物の含有量が2wt%以上20wt%以下であり、前記負極活物質における前記Li挿入－脱離酸化物の含有量が3wt%以上30wt%以下である、請求項1または2に記載の二次電池。

- [請求項4] 前記正極の厚さが80 μm 以下である、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Li挿入-脱離酸化物は、ニオブチタン複合酸化物および酸化チタンからなる群より選択される1以上を含む、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、電池パック。

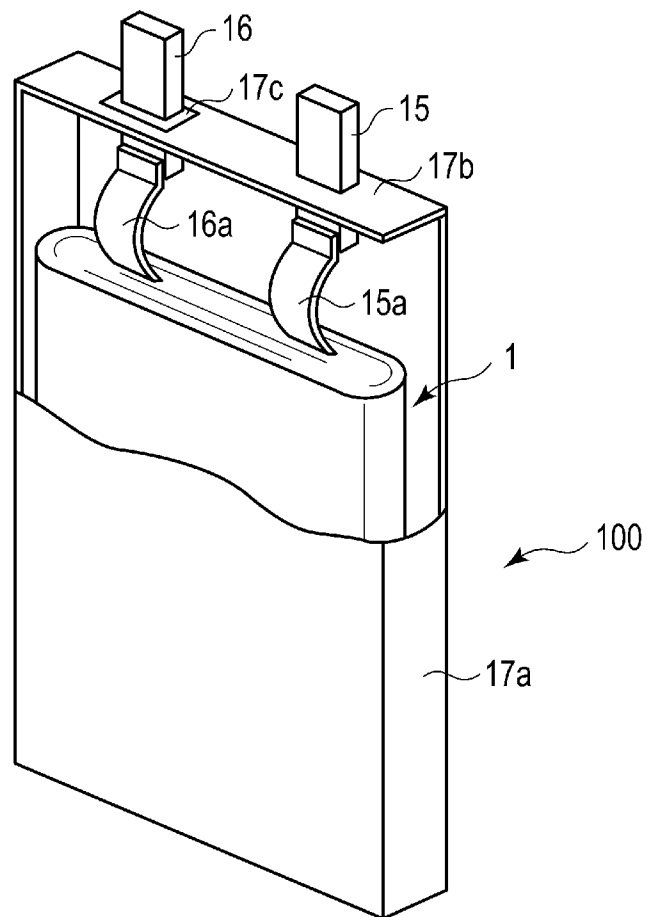
[図1]



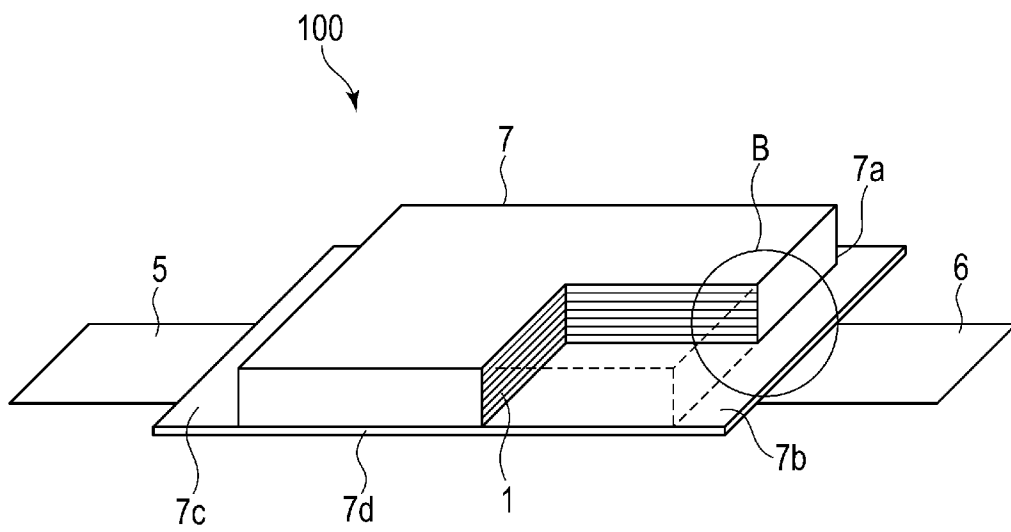
[図2]



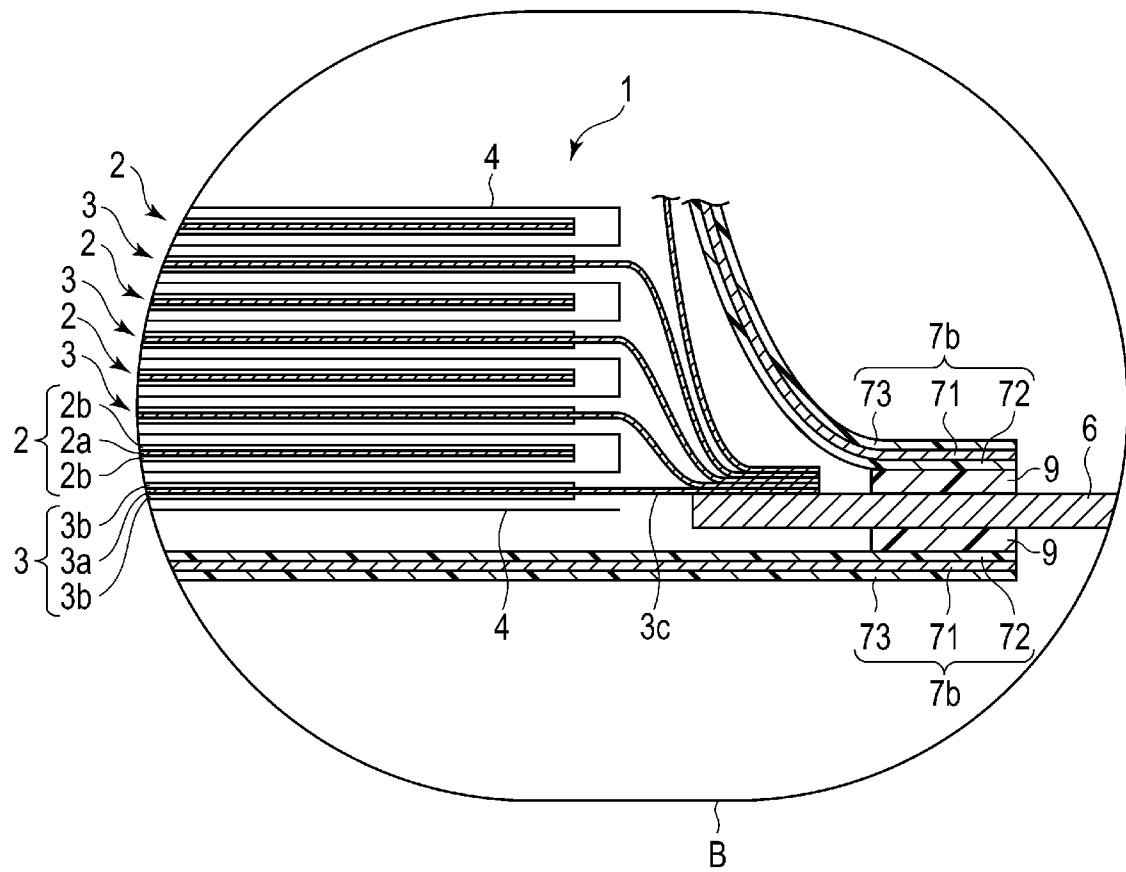
[図3]



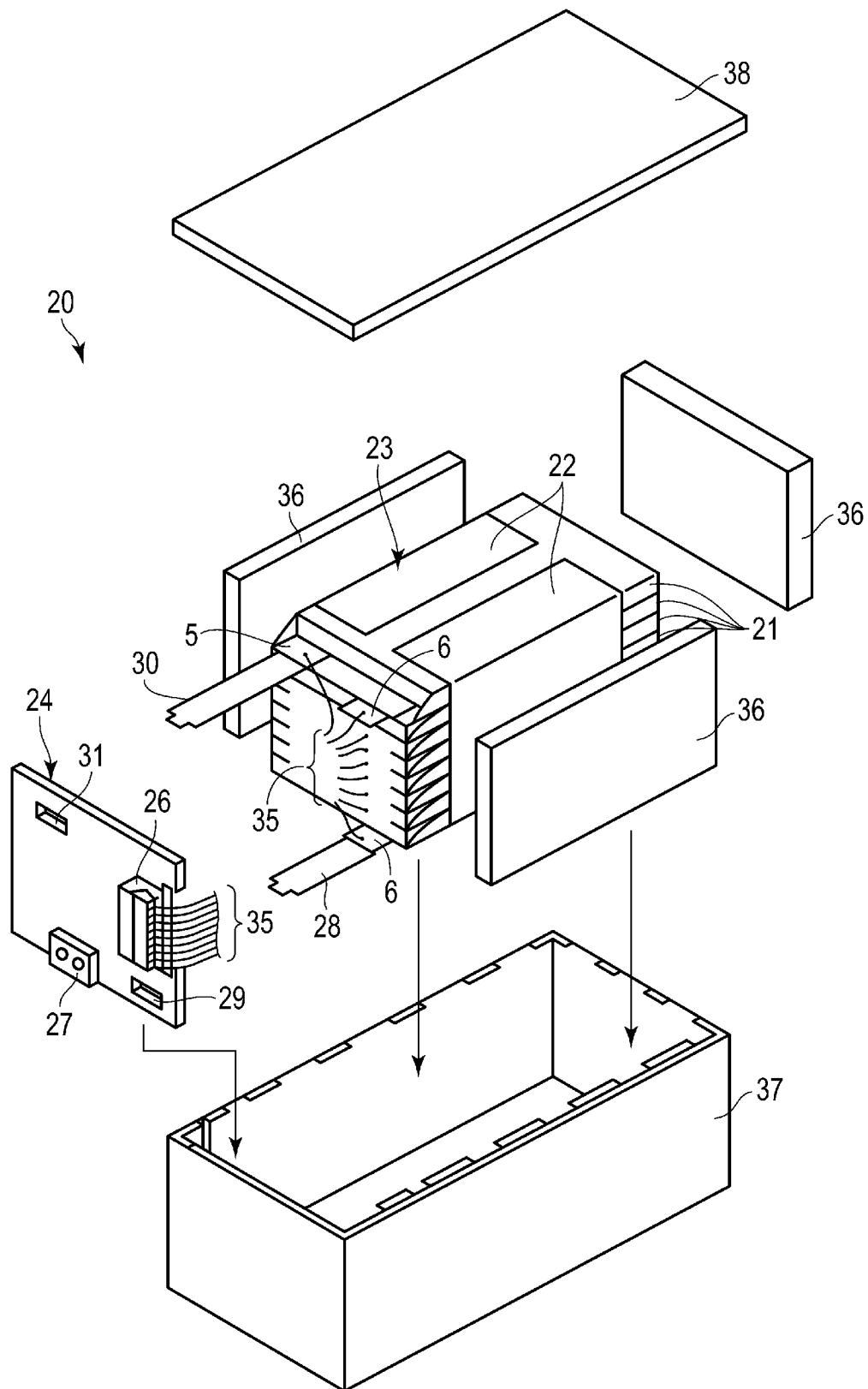
[図4]



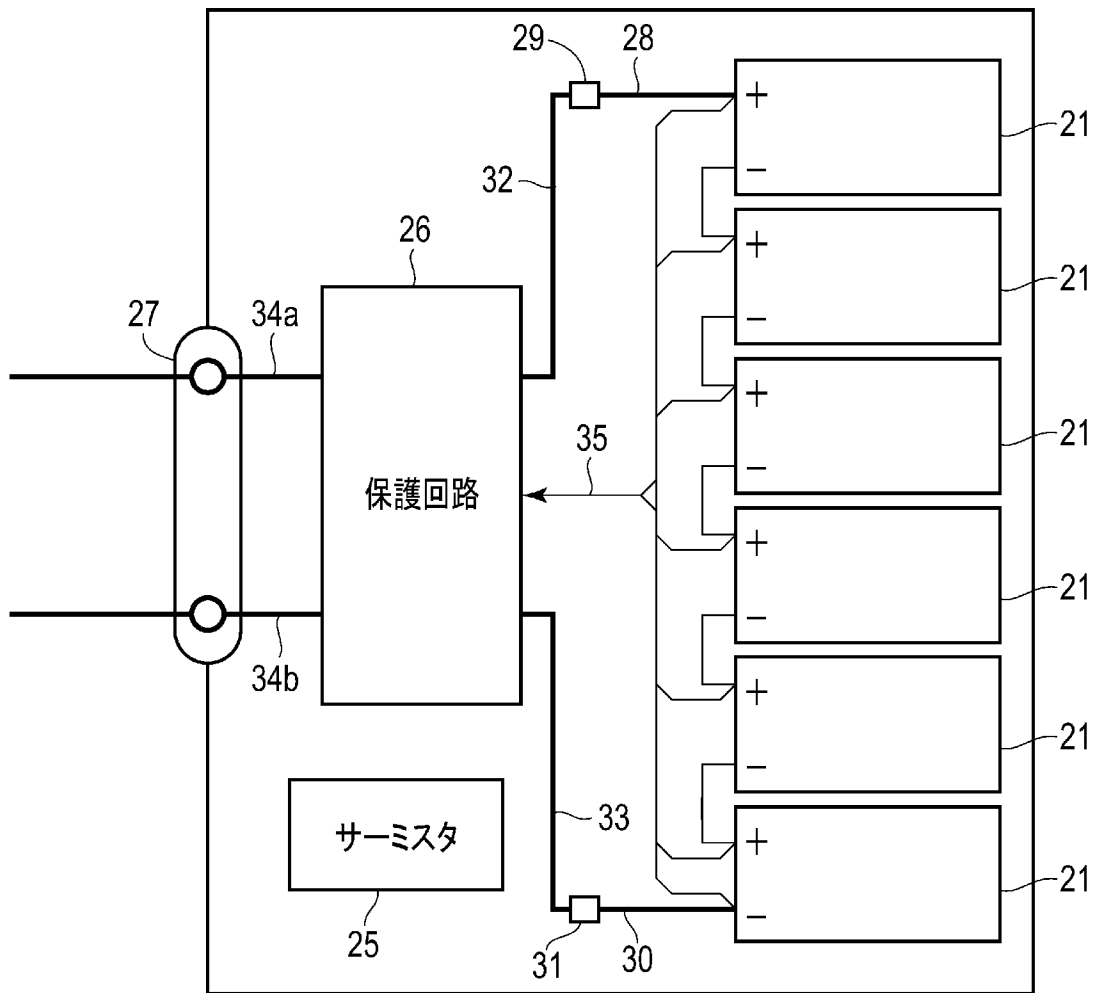
[図5]



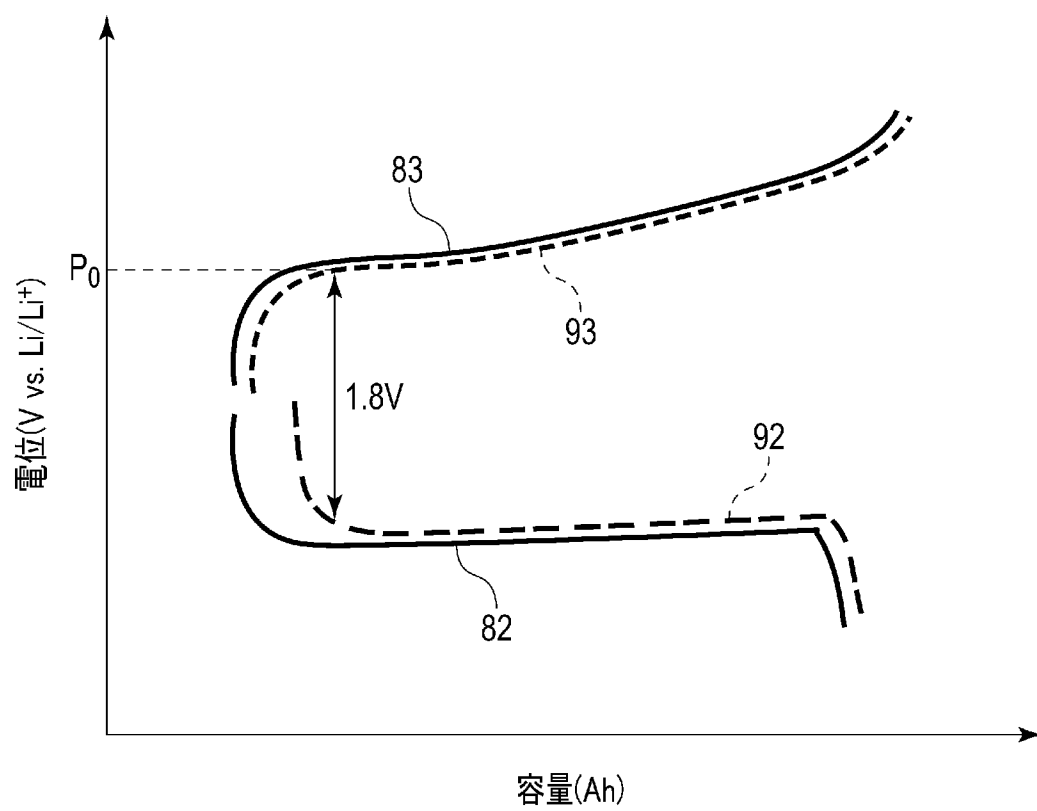
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/485 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (2010.01) i

FI: H01M4/505, H01M4/525, H01M4/485, H01M4/36 E

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/13-4/131, H01M4/36, H01M4/48-4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-045931 A (TOSHIBA CORP.) 22 March 2018, paragraphs [0001], [0005], [0041]-[0046], [0054]-[0056], [0116], [0117], [0138]-[0147], tables 1-3	1-6
Y	JP 2018-045966 A (TOSHIBA CORP.) 22 March 2018, paragraphs [0001], [0008], [0052]-[0057], [0071]-[0073], [0128], [0129], [0134], [0138], table 2	1-6
Y	WO 2017/046895 A1 (TOSHIBA CORP.) 23 March 2017, paragraphs [0001], [0006], [0066], [0072], [0073], [0140]-[0145], [0206], [0212], [0218], tables 1, 2	1-6
Y	JP 2019-016457 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 31 January 2019, paragraphs [0061], [0063], [0106], [0121], tables 4, 6, 8	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.06.2020

Date of mailing of the international search report
23.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-134125 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 12 July 2012, paragraphs [0001], [0004], [0091], tables 2, 5	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011896

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-045931 A	22.03.2018	US 2018/0083286 A1 paragraphs [0002], [0061]-[0066], [0075]-[0077], [0147], [0148], [0168]-[0177], tables 1-3 EP 3297066 A1 CN 107834075 A KR 10-2018-0030745 A	
JP 2018-045966 A	22.03.2018	US 2018/0083321 A1 paragraphs [0002], [0059]-[0064], [0079]-[0081], [0139]-[0144], [0152], [0158], table 2 EP 3297086 A1 CN 107834117 A KR 10-2018-0030744 A	
WO 2017/046895 A1	23.03.2017	US 2017/0365886 A1 paragraphs [0002], [0082], [0089], [0090], [0171]- [0179], [0270], [0279], [0288], tables 1, 2 EP 3352288 A1 CN 107112603 A	
JP 2019-016457 A	31.01.2019	WO 2019/008801 A1	
JP 2012-134125 A	12.07.2012	US 2012/0153231 A1 paragraphs [0002], [0003], [0007], [0088], tables 2, 5 TW 201228075 A CN 102544436 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/505; H01M4/525; H01M4/485; H01M4/36 E														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13 - 4/131; H01M4/36; H01M4/48 - 4/525;														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2018-045931 A (株式会社東芝) 22.03.2018 (2018 - 03 - 22) [0001], [0005], [0041] - [0046], [0054] - [0056], [0116] - [0117], [0138] - [0147], [表1] - [表3]	1 - 6												
Y	JP 2018-045966 A (株式会社東芝) 22.03.2018 (2018 - 03 - 22) [0001], [0008], [0052] - [0057], [0071] - [0073], [0128] - [0129], [0134], [0138], [表2]	1 - 6												
Y	WO 2017/046895 A1 (株式会社 東芝) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) [0001], [0006], [0066], [0072] - [0073], [0140] - [0145], [0206], [0212], [0218], [表1] - [表2]	1 - 6												
Y	JP 2019-016457 A (第一工業製薬株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31) [0061], [0063], [0106], [0121], [表4], [表6], [表8]	1 - 6												
Y	JP 2012-134125 A (財団法人工業技術研究院) 12.07.2012 (2012 - 07 - 12) [0001], [0004], [0091], [表2], [表5]	1 - 6												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 11.06.2020	国際調査報告の発送日 23.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉川 潤 4X 9651 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011896

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-045931	A	22.03.2018	US 2018/0083286 A1 [0002], [0061] - [0066], [0075] - [0077], [0147] - [0148], [0168] - [0177], TABLE 1 - TABLE 3 EP 3297066 A1 CN 107834075 A KR 10-2018-0030745 A	
JP	2018-045966	A	22.03.2018	US 2018/0083321 A1 [0002], [0059] - [0064], [0079] - [0081], [0139] - [0144], [0152], [0158], TABLE 2 EP 3297086 A1 CN 107834117 A KR 10-2018-0030744 A	
WO	2017/046895	A1	23.03.2017	US 2017/0365886 A1 [0002], [0082], [0089] - [0090], [0171] - [0179], [0270], [0279], [0288], TABLE 1 - TABLE 2 EP 3352288 A1 CN 107112603 A	
JP	2019-016457	A	31.01.2019	WO 2019/008801 A1	
JP	2012-134125	A	12.07.2012	US 2012/0153231 A1 [0002] - [0003], [0007], [0088], TABLE 2, TABLE 5 TW 201228075 A CN 102544436 A	