

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7086880号

(P7086880)

(45)発行日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(24)登録日 令和4年6月10日(2022.6.10)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 10/056(2010.01)

H O 1 M 10/056

H O 1 M 10/0569(2010.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/052(2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/485(2010.01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 4/48 (2010.01)

H O 1 M 4/48

請求項の数 12 (全37頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-49745(P2019-49745)

(22)出願日 平成31年3月18日(2019.3.18)

(65)公開番号 特開2020-155214(P2020-155214
A)

(43)公開日 令和2年9月24日(2020.9.24)

審査請求日 令和2年9月7日(2020.9.7)

(73)特許権者 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100179062

弁理士 井上 正

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池、電池パック及び車両

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質含有層を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質含有層を含む負極と、

前記正極と前記負極の間に配置され、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、前記混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する無機固体含有層とを含み、

前記無機固体粒子は、 $Li_{1+x}M_2(PO_4)_3$ (Mは、Ti、Ge、Zr、Al及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.5$) で表されるナシコン型構造のリチウムリン酸化合物を含み、

前記無機固体含有層は、結着剤をさらに含有し、前記正極活物質含有層及び前記負極活物質含有層のうちの少なくとも一方に結着されている、二次電池。

【請求項2】

前記フッ素化カーボネートと前記フッ素化エーテルとの重量比率は1:1~9:1の範囲である、請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記フッ素化カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート及びトリフルオロジメチルカーボネートよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記フッ素化エーテルは、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、ビス2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、ビス1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル及びエチル1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記無機固体含有層中の前記無機固体粒子の含有量は50重量%以上99重量%以下であり、前記無機固体含有層中の前記結着剤の含有量は1重量%以上10重量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。

10

【請求項 6】

少なくとも一方の主面が前記無機固体含有層と接するセパレータをさらに備える、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質含有層は、リチウムチタン含有酸化物、チタン含有酸化物及びチタンニオブ含有酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池を含む電池パック。

20

【請求項 9】

通電用の外部端子と、
保護回路と
を更に具備する請求項8に記載の電池パック。

【請求項 10】

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

【請求項 11】

請求項8～10の何れか1項に記載の電池パックを搭載した車両。

30

【請求項 12】

前記車両の運動エネルギーを回生エネルギーに変換する機構を含む請求項11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、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 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 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電池が、携帯機器用に広く実用化されている。

40

【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、長期信頼性などから正極、負極の構成材料には、化学的及び電気化学的な安定性、強度、耐腐食性の優れた材料が求められる。さらに、寒冷地でも高い性能を有することを要求され、低温環境下（-30℃）での高出力性能及び長寿命性能の改善が求められている。また、電池に使用される非水電解質については、安全性能向上の観

50

点から固体電解質、不揮発性及び不燃性の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。

したがって、リチウムイオン電池などの非水電解質電池を鉛蓄電池の代替として車など（例えば自動車のエンジンルーム）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。

【0004】

このような二次電池では、非水電解質を改良することにより低温性能と高温寿命性能を両立させることが検討されているが、低温下でイオン伝導性の高い非水電解質は、高温下で正極と反応しやすいため寿命性能が大幅に低下し、低温性能と高温寿命性能を両立することは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特表2018-518816号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、優れた高温耐久性能を保持しつつ、低温性能が改善された二次電池、該二次電池を含む電池パック及び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】

【0007】

実施形態によれば、正極活物質含有層を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する負極活物質含有層を含む負極と、無機固体含有層とを含む二次電池が提供される。無機固体含有層は、正極と負極の間に配置される。また、無機固体含有層は、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する。無機固体粒子は、 $Li_{1+x}M_2(PO_4)_3$ （Mは、Ti、Ge、Zr、Al及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表されるナシコン型構造のリチウムリン酸化合物を含む。無機固体含有層は、結着剤をさらに含有し、正極活物質含有層及び負極活物質含有層のうちの少なくとも一方に結着されている。

【0008】

また、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。

【0009】

また、実施形態によれば、実施形態に係る電池パックを含む車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態の二次電池の部分切欠断面図。

【図2】図1の電池についての側面図。

【図3】実施形態の二次電池を端子延出方向と垂直な方向に切断した断面図。

【図4】図3のA部の拡大断面図。

【図5】実施形態に係る二次電池の他の例を示す断面図。

【図6】実施形態の二次電池を含む組電池の一例を示す斜視図。

【図7】実施形態の電池パックの分解斜視図。

【図8】図7の電池パックの電気回路を示すブロック図。

【図9】実施形態の二次電池が搭載された車両の例を示す模式図。

【図10】実施形態に係る車両の他の例を概略的に示した図。

【図11】実施例26の正極表面付近の断面を示す走査電子顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0011】

〔第1の実施形態〕

実施形態によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する負極と、無機固体含有層とを

10

20

30

40

50

含む二次電池が提供される。無機固体含有層は、少なくとも正極と負極の間に配置される。また、無機固体含有層は、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する。

【0012】

フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒は、高温かつ高電位に晒されても酸化分解が起こり難く、耐酸化性に優れている。また、この混合溶媒は、不燃性であるために安全性に優れている。さらに、この混合溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解質は、低粘度であるため、無機固体含有層中の無機固体粒子間の隙間に浸透しやすく、無機固体粒子との接触面積を多くすることができる。その結果、無機固体含有層のイオン伝導性が高くなる。

10

【0013】

従って、実施形態の二次電池によれば、高温かつ高電位に晒された際の非水電解質の酸化分解を抑制してガス発生量を少なくすることができるため、サイクル寿命性能及び高温耐久性能に優れている。また、二次電池の低温環境下でのリチウムイオン移動の低下が抑制されるため、低温性能を向上することができる。よって、低温性能とサイクル寿命性能と高温耐久性能に優れた二次電池を実現することができる。また、非水電解質の酸化分解が抑制されるため、高電位な正極を使用してもガス発生が少なくなり、高電位な正極を備えた高電圧な二次電池の実用化が可能となる。

【0014】

リチウム塩にフッ素を含む塩を使用することにより、非水電解質の不燃性がさらに増すため、二次電池の安全性をより高めることができる。

20

【0015】

フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルとの重量比率は1：1～9：1の範囲であることが望ましい。この範囲にすることにより、非水電解質の耐酸化性とイオン伝導性を向上することができる。また、非水電解質の粘度が適切になり、無機固体粒子に対する非水電解質の濡れ性を良好にすることができる。従って、二次電池の低温性能とサイクル寿命性能と高温耐久性能をさらに改善することができる。

【0016】

フッ素化カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、トリフルオロエチルメチルカーボネート（FEMC）、トリフルオロジエチルカーボネート（FDEC）及びトリフルオロジメチルカーボネート（FDMC）よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。これにより、二次電池の低温性能とサイクル寿命性能と高温耐久性能をさらに改善することができる。また、例えばFECなどの分子量が小さい化合物が、リチウムイオンとの溶媒和が起りやすいため、好ましい。

30

【0017】

フッ素化エーテルは、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，2-トリフルオロエチルエーテル（TFTEE）、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，3，3-テトラフルオロプロピルエーテル（TTFPE）、ビス2，2，2-トリフルオロエチルエーテル（BTREE）、ビス1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（BTTEE）、及びエチル1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（TFEE）よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。これにより、二次電池の低温性能とサイクル寿命性能と高温耐久性能をさらに改善することができる。また、分子量が小さい化合物が、リチウムイオンとの溶媒和が起りやすいため、好ましい。

40

【0018】

無機固体粒子は、 $Li_{1+x}M_2(PO_4)_3$ （Mは、Ti、Ge、Zr、Al及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表されるナシコン型構造のリチウムリン酸化合物を含むことが望ましい。このリチウムリン酸化合物は、空気中で安定である。そのため、この無機固体粒子を含む無機固体含有層は、正極及び負極に対する安定性に優れている。よって、サイクル寿命性能を改善することができる。

50

【0019】

負極は、リチウムチタン含有酸化物、チタン含有酸化物及びチタンニオブ含有酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。これらの負極活物質を用いることで、非水電解質の還元分解が大幅に抑制されて二次電池のサイクル寿命性能を向上することができる。

【0020】

以下、正極、負極、無機固体含有層について説明する。

【0021】

(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、両方の主面のうちの少なくとも一方の主面に保持され、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含む。

10

【0022】

正極には、無機固体含有層との電気化学的安定が高く、かつ界面抵抗が小さいものを用いることが望ましい。

【0023】

正極活物質の例には、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、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、スピネル構造の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、オリビン構造のリチウム含有リン酸化合物、フッ素化硫酸鉄、タボライト構造を有する $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{SO}_4\text{F}$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq a < 1$) などが含まれる。使用する正極活物質の種類は1種又は2種類以上にすることができる。

20

【0024】

リチウムマンガン複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$) などが挙げられる。

【0025】

リチウムコバルト複合酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) などが挙げられる。

【0026】

リチウムニッケルアルミニウム複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) などが挙げられる。

30

【0027】

リチウムニッケルコバルト複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < 1 - y - z < 1$) などが挙げられる。

【0028】

リチウムマンガンコバルト複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 < y < 1$) などが挙げられる。

【0029】

スピネル構造のリチウムマンガンニッケル複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1$, $0 < y < 2$) などが挙げられる。

40

【0030】

オリビン構造のリチウム含有リン酸化合物としては、例えば、 Li_xFePO_4 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)、 Li_xCoPO_4 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xMnPO_4 ($0 < x \leq 1$) などが挙げられる。

【0031】

フッ素化硫酸鉄としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ ($0 < x \leq 1$) などが挙げられる。

【0032】

リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0 < 1 - y - z < 1$) などが挙げられる。

50

1) などが挙げられる。

【0033】

以上の正極活物質によると、高い正極電圧を得られる。

高容量な正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）が好ましい。高電圧な正極活物質としてスピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）、オリビン構造のリチウムリン酸コバルト（ Li_xCoPO_4 ）が好ましい。実施形態に係る無機固体含有層を用いることで、高容量または高電圧な正極活物質の劣化と、非水電解質の酸化分解とが抑制されて二次電池のサイクル寿命性能と高温安定を高めることができる。さらに過充電で正極が分解されて酸素が放出されても電解質中の非水電解質と無機固体粒子は安定であるため、酸化反応による発熱反応は大幅に抑制されて熱暴走反応が抑制される。

10

【0034】

正極活物質の好ましい例に、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{yO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SO}_4\text{F}$ 、または $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （MはMn、Ni、Co及びFeよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.1$ ）で表されるリチウム含有金属化合物が含まれる。より好ましい正極活物質として、例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_b\text{Co}_b\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ ）、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-a}\text{Ni}_a\text{O}_4$ ）、タボライト構造を有する $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{SO}_4\text{F}$ 、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物（ Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 など）（ $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）が挙げられる。

20

また、正極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、Mg、Al、Ti、Nb、Sn、Zr、Ba、B及びCよりなる群から選択される少なくとも一種の元素（以下、第1元素と称する）が存在していても良い。このような正極活物質は、高温環境下での非水電解質の酸化分解反応を抑制することできるため、抵抗上昇を抑制することができる。これにより、二次電池の高温サイクル寿命性能を大幅に向上することができる。

第1元素は、粒子径 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の金属酸化物粒子及び／またはリン酸化物粒子の形態で付着、もしくは金属酸化物層及び／またはリン酸化物層として正極活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆していることが好ましい。あるいは、第1元素は、正極活物質粒子の表面層に固溶していても良い。金属酸化物の例には、MgO、 Al_2O_3 、SnO、 ZrO_2 、 TiO_2 、BaO、 B_2O_3 などが含まれる。リン酸化物の例には、 AlPO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ などが含まれる。また、第1元素としてCを用いる場合、平均粒子 $1 \mu\text{m}$ 以下のカーボン粒子が活物質表面に付着していることが好ましい。第1元素の金属酸化物、リン酸化物、カーボン粒子の量は、正極活物質の $0.001 \sim 3$ 重量%であることが好ましい。この範囲を超えると、正極と無機固体含有層の界面の抵抗が上昇して出力性能が低下する恐れがある。また、この範囲未満であると、高温環境下で正極活物質と無機固体含有層との反応性が高くなってサイクル寿命性能が低下する恐れがある。

30

40

【0035】

正極活物質粒子は、一次粒子の形態であっても、一次粒子が凝集した二次粒子であっても良い。また、一次粒子と二次粒子が混在していても良い。

【0036】

正極活物質粒子の平均一次粒子径は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下にすることができ、より好ましい範囲は $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下である。また、正極活物質粒子の平均二次粒子径は、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下にすることができる。

【0037】

導電剤は、電子伝導性を高め、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、カーボンナノチューブ、黒鉛等を挙げるこ

50

ができる。

【0038】

結着剤は、活物質と導電剤を結着させ得る。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）、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリル系材料などの高分子体が挙げられる。結着剤は、高分子繊維を含む活物質含有層に柔軟性を付与することができる。PVdF及びスチレンブタジエンゴムが柔軟性を高める効果に優れている。

【0039】

正極活物質、導電剤及び結着剤の配合比は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～19重量%、結着剤1～7重量%の範囲にすることが好ましい。

10

【0040】

正極は、無機固体粒子を含んでも良い。これにより、正極のイオン伝導性が良好になるのに加え、正極と無機固体含有層間の抵抗も低くなる。無機固体粒子の具体例は、後述する。正極活物質含有層中の無機固体粒子の含有量は、重量エネルギー密度を高くするために10重量%以下にすることが望ましい。さらに好ましい範囲は1重量%以上10重量%以下である。また、正極中の空隙に無機固体粒子として Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、リチウムイオン伝導性を有する酸化物系の無機固体電解質などから選ばれる少なくとも一種を1重量%以上10重量%以下含むことが好ましい。これにより、低温での抵抗を低減して放電特性を向上することができる。

【0041】

20

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、この懸濁物をアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔の集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。正極活物質含有層のBET法による比表面積は、 $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好ましい。

【0042】

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。集電体の厚さは、 $20 \mu\text{m}$ 以下にすることができ、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。

【0043】

（負極）

この負極は、負極集電体と、集電体の片面もしくは両面、両方の主面のうちの少なくとも一方の主面に保持され、負極活物質、導電剤および結着剤を含む負極活物質含有層とを含む。

30

【0044】

負極には、無機固体含有層との電気化学的安定が高く、かつ界面抵抗が小さいものを用いることが望ましい。

【0045】

負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵放出するものが挙げられる。負極活物質の例に、リチウム金属、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、金属フッ化物、金属窒化物が含まれる。サイクル寿命性能を改善する観点から、チタン含有金属酸化物が好ましい。チタン含有金属酸化物の例に、リチウムチタン含有酸化物、チタン含有酸化物、チタンニオブ含有酸化物が含まれる。一方、高容量化の観点からは、リチウム金属、リチウム合金が好ましい。実施形態に係る無機固体含有層は、リチウム金属及び／またはリチウム合金を含む負極との界面に安定な皮膜を形成することができる。これにより、二次電池のサイクル寿命性能と熱安定性を向上することができる。

40

チタン含有酸化物を負極活物質として含む負極は、リチウム金属の電極電位に対するリチウム吸蔵放出電位が $2.5 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ ～ $0.8 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ の範囲であることが好ましい。この負極電位範囲であると、負極活物質の表面に高温下で安定な被膜を形成するため、高温環境下で優れた寿命性能を有する非水電解質二次電池を得ることができる。より好ましい負極電位範囲は 2 V (vs. Li/Li+) ～ 1 V (vs. Li/Li+) である。負極活物質の種類は、1種類または2種類以上にすることが

50

できる。

【0046】

リチウムチタン含有酸化物の例には、スピネル構造を有するもの（例えば、一般式 $\text{Li}_{4/3+a}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ($0 \leq a \leq 2$)）、ラムスデライト構造を有するもの（例えば、一般式 $\text{Li}_{2+a}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 \leq a \leq 1$)）、 $\text{Li}_{1+b}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq b \leq 1$)）、 $\text{Li}_{1.1+b}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq b \leq 1$)）、 $\text{Li}_{1.07+b}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ ($0 \leq b \leq 1$)）、Nb、Mo、W、P、V、Sn、Cu、Ni 及び Fe よりなる群から選択される少なくとも 1 種類の元素を含有するリチウムチタン含有複合酸化物等が含まれる。

【0047】

また、リチウムチタン含有酸化物の例に、 $\text{Li}_{2+a}\text{AdTi}_{6-b}\text{BbO}_{14-c}$ （A は Na、K、Mg、Ca、Sr から選ばれる一種以上の元素、B は Ti 以外の金属元素、 $0 \leq a \leq 5$ 、 $0 \leq b \leq 6$ 、 $0 \leq c \leq 0.6$ 、 $0 \leq d \leq 3$ ）で表されるリチウムチタン含有複合酸化物が含まれる。リチウムチタン含有複合酸化物の結晶構造は、空間群 Cmca の結晶構造であり得る。

【0048】

チタン含有酸化物は、一般式 Li_aTiO_2 ($0 \leq a \leq 2$) で表すことができる。この場合、充電前の組成式は TiO_2 である。チタン酸化物の例には、単斜晶構造（ブロンズ構造（B））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等が含まれる。単斜晶構造（ブロンズ構造（B））の TiO_2 （B）が好ましく、熱処理温度が $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の低結晶性のものが好ましい。

【0049】

チタンニオブ含有酸化物の例には、一般式 $\text{Li}_c\text{TiNb}_d\text{O}_7$ ($0 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 4$) で表されるもの等が含まれる。より好ましくは TiNb_2O_7 で表される。

【0050】

負極にラムスデライト構造を有するリチウムチタン酸化物、単斜晶構造を有するチタン酸化物、単斜晶構造を有するニオブチタン含有酸化物、 $\text{Li}_{2+a}\text{AdTi}_{6-b}\text{BbO}_{14-c}$ で表されるリチウムチタン含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことにより、電池の電圧曲線が適度に傾きをもつことができるため、電圧監視のみで容易に電池充電状態（SOC）を測定することができる。また、電池パックにおいても電池間のバラツキの影響が小さく、電圧監視のみで制御することが可能となる。

【0051】

負極活物質の一次粒子の平均粒径を $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にするのが好ましい。また粒子形状は、粒状、繊維状のいずれの形態でも良好な性能が得られる。繊維状の場合は、繊維径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0052】

負極活物質は、その平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ N_2 吸着による BET 法での比表面積が $3 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。

【0053】

負極の多孔度（集電体を除く）は、 $20 \sim 50\%$ の範囲にすることが望ましい。これにより、負極と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、 $25 \sim 40\%$ である。

【0054】

負極集電体の例に、ニッケル箔、銅箔、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。負極集電体は、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望ましい。負極集電体は、箔形状以外にメッシュ形状も用いることができる。

【0055】

アルミニウム箔およびアルミニウム合金箔の厚さは、 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。アルミニウム箔の純度は 99.99% 以上が好ましい。アルミニウム合金は、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金であることが好まし

10

20

30

40

50

い。一方、鉄、銅、ニッケル、クロムなどの遷移金属は100ppm以下にすることが好ましい。

【0056】

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、コークス（熱処理温度が800℃～2000℃の平均粒子径10μm以下であることが望ましい）、カーボンナノチューブ、炭素繊維、黒鉛、TiO、TiC、TiN等の金属化合物粉末、Al、Ni、Cu、Feなどの金属粉末等を1種もしくは混合して用いることができる。繊維径1μm以下のカーボンナノチューブ、炭素繊維を用いることにより、電極抵抗が低減してサイクル寿命性能が向上する。

【0057】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素系ゴム、アクリル系ゴム、スチレンブタジエンゴム、コアシェ尔バインダー、ポリイミドなどが挙げられる。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。

【0058】

負極の活物質、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1～18重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0059】

負極は、無機固体粒子を含んでいても良い。これにより、負極のイオン伝導性が良好になるのに加え、負極と無機固体含有層間の抵抗も低くなる。無機固体粒子の具体例は、後述する。負極活物質含有層中の無機固体粒子の含有量は、重量エネルギー密度を高くするために10重量%以下にすることが望ましい。さらに好ましい範囲は1重量%以上10重量%以下である。また、負極中の空隙に無機固体粒子としてAl₂O₃、TiO₂、ZrO₂、及びリチウムイオン伝導性を有する酸化物系無機固体電解質などから選択される少なくとも一種を1重量%以上10重量%以下含まれることが好ましい。これにより特に低温で抵抗が低減し放電特性が向上する。

【0060】

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、加温プレスを施すことにより作製される。

【0061】

負極活物質の平均粒子径は、例えば、以下の方法で測定される。レーザー回折式分布測定装置（株式会社島津製作所 レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-300）を用い、まず、ビーカーに試料を約0.1gと界面活性剤と1～2mLの蒸留水を添加して十分に攪拌した後、攪拌水槽に注入し、2秒間隔で64回光度分布を測定し、粒度分布データを解析するという方法にて測定する。

【0062】

負極活物質及び負極のN₂吸着によるBET比表面積は、例えば、以下の条件で測定される。粉末の負極活物質1gまたは2×2cm²の負極を2枚切り取り、これをサンプルとする。BET比表面積測定装置は、ユアサ アイオニクス株式会社製を使用し、窒素ガスを吸着ガスとする。

【0063】

負極の多孔度は、負極活物質含有層の体積を、多孔度が0%の時の負極活物質含有層体積と比較し、多孔度が0%の時の負極活物質含有層体積からの増加分を空孔体積とみなして算出したものである。なお、負極活物質含有層の体積は、集電体の両面に負極活物質含有層が形成されている場合、両面の負極活物質含有層の体積を合計したものとする。

【0064】

（無機固体含有層）

無機固体含有層は、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、混合溶媒に溶解されたりチウム塩と、無機固体粒子とを含有する。無機固体含有層は、少なくとも正極と負極の間に配置される。無機固体含有層は、正極のみと対向する部分か、負極の

10

20

30

40

50

みと対向する部分、あるいはこれら両方を含んでも良い。

【0065】

無機固体含有層は、無機固体粒子が凝集したものを主体とする多孔質層に、混合溶媒とリチウム塩を含む非水電解質が保持されたものであり得、また、これら以外の部材を含んでも良い。

【0066】

フッ素化カーボネートは、耐酸化性に優れており、一方、フッ素化エーテルは、粘度が低い。また、フッ素化カーボネート及びフッ素化エーテルのいずれも不燃性である。それゆえ、フッ素化カーボネート及びフッ素化エーテルを含む混合溶媒は、高温かつ高電位での非水電解質の酸化分解を抑制することができると共に、無機固体粒子間の隙間に分散しやすい。フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルの重量比率は1：1～9：1の範囲であることが好ましい。フッ素化カーボネートの重量がフッ素化エーテルの重量よりも少ないと、非水電解質の耐酸化性が低下する。一方、フッ素化カーボネートの重量がフッ素化エーテルの重量よりも多いと、混合溶媒の粘度が増加する。フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを重量比率1：1～9：1の範囲で混合した溶媒は、耐酸化性が高く、電解質の粘度低下とイオン伝導性を高めることができ、二次電池のサイクル寿命性能と熱安定性を高めることができる。

【0067】

フッ素化カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、トリフルオロエチルメチルカーボネート（FEMC）、トリフルオロジエチルカーボネート（FDEC）及びトリフルオロジメチルカーボネート（FDMC）よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0068】

フッ素化エーテルは、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，2-トリフルオロエチルエーテル（TFTREE）、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，3，3-テトラフルオロプロピルエーテル（TFTFPE）、ビス2，2，2-トリフルオロエチルエーテル（BTREE）、ビス1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（BTREE）及びエチル1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル（TFEE）よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0069】

リチウム塩の例に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ などが含まれる。使用するリチウム塩の種類は、1種類または2種類以上にすることができる。リチウム塩の溶媒への溶解量は 1 mol/L 以上 5 mol/L 以下が好ましい。中でも、 LiBF_4 、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これにより、混合溶媒の化学的安定性、具体的には耐酸化性と耐還元性が高まり、負極上に形成される皮膜の抵抗を小さくすることができる。

【0070】

混合溶媒には、他の有機溶媒を含有させることができる。他の有機溶媒の例に、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジメチルカーボネート（DMC）などの鎖状カーボネート、ジメトキシエタン（DME）、ジエトキシエタン（DEE）、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 α -メチル- γ -ブチロラクトン（MBL）などのエーテル類、リン酸トリメチル（ $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ ）、リン酸トリエチル（ $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）、リン酸トリプロピル（ $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ）などのリン酸エステル類が含まれる。混合溶媒が、環状カーボネート及び／または鎖状カーボネートを第1溶媒として含む場合、混合溶媒中の第1溶媒の含有量は50重量%以下にすることが望ましい。また、混合溶媒が、エーテル類及び／またはリン酸エステル類を第2溶媒として含む場合、混合溶媒中の第2溶媒の含有量は30重量%以下にすることが望ましい。これに

10

20

30

40

50

より、低温環境下でのイオン伝導抵抗の上昇が抑制されて低温下（－３０℃以下）の放電性能を向上することができる。

【００７１】

非水電解質は、混合溶媒にリチウム塩が溶解された液状電解質であっても良いが、液状電解質と高分子材料を複合化したゲル状電解質であり得る。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。また、非水電解質には、揮発性がなく不燃性のイオン性液体からなる常温溶融塩を含有させることもできる。

【００７２】

無機固体粒子は、正極と負極に対して安定な、酸化物及び／または硫化物であり得る。無機固体粒子は、リチウムイオン伝導性を有する酸化物系固体電解質の粒子であることが望ましい。

10

【００７３】

リチウムイオン伝導性を示さない無機固体粒子の例に、 Al_2O_3 粒子、 TiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子が含まれる。

【００７４】

リチウムイオン伝導性の無機固体電解質（リチウムイオン伝導体とも称す）の例に、ガーネット型構造の酸化物固体電解質、NASICON型構造のリチウムリン酸固体電解質が含まれる。ガーネット型構造の酸化物固体電解質は、リチウムイオン伝導性と耐還元性が高く、電気化学窓が広い利点がある。ガーネット型構造の酸化物固体電解質の例に、 $La_{5+x}A_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ （ 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、 M は Nb 及び Ta よりなる群から選択される少なくとも１種）、 $Li_3M_{2-x}L_2O_{12}$ （ M は Ta 及び Nb よりなる群から選択される少なくとも１種、 L は Zr ）、 $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_3O_{12}$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ が含まれる。中でも、 $Li_6.25Al_0.25La_3Zr_3O_{12}$ 及び $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 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、放電性能とサイクル寿命性能に優れている。さらに、 $Li_6.25Al_0.25La_3Zr_3O_{12}$ 及び $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は、 $50\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ微粒子であっても混合溶媒に対して化学的に安定である。 x は 0 以上 0.5 以下の範囲が好ましい。

20

NASICON型構造のリチウムリン酸固体電解質は、水分存在下、具体的には空気中においても安定である。NASICON型構造のリチウムリン酸固体電解質の例に、 $Li_{1+x}M_2(PO_4)_3$ （ M は、 Ti 、 Ge 、 Zr 、 Al 及び Ca よりなる群から選択される少なくとも１種、 x は 0 以上 0.5 以下の範囲）が含まれる。 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $Li_{1+x}Al_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ は、イオン伝導性が高く、電気化学的安定性が高いために好ましい。 x は 0 以上 0.5 以下の範囲が好ましい。

30

【００７５】

使用する無機固体粒子の種類は１種類または２種類以上にすることができる。

無機固体粒子の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。平均粒子径の下限値は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ にすることができる。

40

無機固体含有層中の無機固体粒子の含有量は 50 重量％以上 99 重量％以下の範囲にすることができる。

【００７６】

無機固体含有層は、結着剤を含有していても良い。結着剤の例に、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリメチルメタクリレート、セルロース、ゴムなどが含まれる。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。無機固体含有層の結着剤の含有量は 1 重量％以上 10 重量％以下の範囲にすることができる。

無機固体含有層の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることができる。

無機固体含有層は、例えば、次の方法で作製される。無機固体粒子及び結着剤を溶媒に分

50

散させ、得られたスラリーを電極表面（例えば、正極または負極の表面）に塗布して乾燥させた後、非水電解質を含浸させることで無機固体含有層が得られる。

非水電解質は無機固体含有層の空隙に保持され得る。非水電解質が無機固体粒子間に保持されることにより、低温環境下でのリチウムイオン移動の低下が抑制されて二次電池の低温性能が向上する。無機固体含有層の空隙率は5体積%以上50体積%以下が好ましい。また、無機固体粒子は正極と負極の空隙にも存在することが好ましい。

【0077】

混合溶媒の成分の同定方法を以下に説明する。

【0078】

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

【0079】

かくして得られた非水電解質のサンプルを、例えばガスクロマトグラフィー質量分析装置（GC-MS）又は核磁気共鳴分光法（NMR）に供して、組成分析を行う。分析に際しては、まず、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルの種類を同定する。次いで、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルの検量線を作製する。複数種類含まれている場合は、それぞれのエステルについての検量線を作成する。作成した検量線と、非水電解質のサンプルを測定して得られた結果におけるピーク強度又は面積とを対比させることで、混合溶媒中のフッ素化カーボネートとフッ素化エーテルプロピオン酸エステルの重量比率を算出することができる。

【0080】

二次電池は、セパレータ、容器、正負極端子のいずれかをさらに備えることができる。

（セパレータ）

正極と負極の間に、セパレータを配置することができる。セパレータは、少なくとも一方の主面が無機固体含有層と接する。セパレータは、無機固体含有層に一体化されていても良いが、正極または負極あるいは両方の電極に一体化されていても良い。セパレータは無機固体含有層に一体化させることにより、無機固体含有層の機械的強度をセパレータで補うことができる。

セパレータとしては、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム、セルロース製不織布などを挙げることができる。厚さは20μm以下にすることができ、2μm以上5μm以下が好ましい。また、セパレータとして正極、負極に直接、高分子繊維をエレクトスピニング法で付着させて電子的に絶縁化しても良い。

【0081】

少なくとも正極と負極の間には無機固体含有層が配置されているので、無機固体含有層の主面を正極に対向させ、かつセパレータの主面を負極に対向させることが望ましい。

【0082】

（容器）

正極、負極及び非水電解質無機固体含有層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を使用することができる。

【0083】

金属製容器としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなる金

10

20

30

40

50

属缶で角形、円筒形の形状のものが使用できる。また、容器の板厚は、0.5 mm以下にすることが望ましく、さらに好ましい範囲は0.3 mm以下である。

【0084】

ラミネートフィルムとしては、例えば、ステンレス箔やアルミニウム箔を樹脂フィルムで被覆した多層フィルムなどを挙げることができる。樹脂としては、ポリプロピレン（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。また、ラミネートフィルムの厚さは0.2 mm以下にすることが好ましい。アルミニウム箔の純度は99.5 %以上が好ましい。

【0085】

また樹脂フィルムを被覆しないステンレス箔（厚さ0.1～0.3 mm）を用いて薄型大判形状のカップ成型体を容器として用いることができる。

【0086】

アルミニウム合金からなる金属缶は、マンガン、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含むアルミニウム純度99.8 %以下の合金が好ましい。アルミニウム合金からなる金属缶の強度が飛躍的に増大することにより缶の肉厚を薄くすることができる。その結果、薄型で軽量かつ高出力で放熱性に優れたな電池を実現することができる。

【0087】

（負極端子）

負極端子は、負極活物質のLi吸蔵放出電位において電気化学的に安定であり、かつ導電性を有する材料から形成することができる。具体的には、負極端子の材料としては、銅、ニッケル、ステンレス若しくはアルミニウム、又は、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。負極端子の材料としては、アルミニウム又はアルミニウム合金を用いることが好ましい。負極端子は、負極集電体との接触抵抗を低減するために、負極集電体と同様の材料からなることが好ましい。

【0088】

（正極端子）

正極端子は、リチウムの酸化還元電位に対し3 V以上4.5 V以下の電位範囲（vs. Li/Li⁺）において電氣的に安定であり、且つ導電性を有する材料から形成することができる。正極端子の材料としては、アルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSiからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。正極端子は、正極集電体との接触抵抗を低減するために、正極集電体と同様の材料から形成されることが好ましい。

【0089】

実施形態の二次電池は、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と同等の電圧を有する二次電池を1個のセルで作製できる利点がある。

【0090】

実施形態の二次電池の例を図1～図5を参照して説明する。

【0091】

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。

【0092】

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の正極活物質含有層及び負極4の負極活物質含有層の間に無機固体含有層5を介在させて扁平形状となるようにこれらを渦巻き状に捲回した構造を有する。無機固体含有層5は、正極活物質含有層または負極活物質含有層の表面を被覆している。図2に示すように、電極群1の端面に位置する正極3の端部の複数個所それぞれに帯状の正極リード6が電氣的に接続されている。また、この端面に位置する負極4の端部の複数個所それぞれに帯状の負極リード7が電氣的に接続されている。この複数ある正極リード6は、一つに束ねられた状態で

10

20

30

40

50

正極導電タブ 8 と電氣的に接続されている。正極リード 6 と正極導電タブ 8 から正極端子が構成されている。また、負極リード 7 は、一つに束ねられた状態で負極導電タブ 9 と接続されている。負極リード 7 と負極導電タブ 9 から負極端子が構成されている。金属製の封口板 10 は、金属製容器 2 の開口部に溶接等により固定されている。正極導電タブ 8 及び負極導電タブ 9 は、それぞれ、封口板 10 に設けられた取出穴から外部に引き出されている。封口板 10 の各取出穴の内周面は、正極導電タブ 8 及び負極導電タブ 9 との接触による短絡を回避するために、絶縁部材 11 で被覆されている。

【0093】

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。

【0094】

図 3 及び図 4 に示すように、扁平状の捲回電極群 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外装部材 12 内に収納されている。扁平状の捲回電極群 1 は、外側から負極 4、無機固体含有層 15、正極 3、無機固体含有層 15 の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、この積層物をプレス成型することにより形成される。最外層の負極 4 は、図 4 に示すように負極集電体 4a の内面側の片面に負極活物質を含む負極活物質含有層 4b を形成した構成を有し、その他の負極 4 は、負極集電体 4a の両面に負極活物質含有層 4b を形成して構成されている。正極 3 は、正極集電体 3a の両面に正極活物質含有層 3b を形成して構成されている。

【0095】

捲回電極群 1 の外周端近傍において、負極端子 13 は最外層の負極 4 の負極集電体 4a に接続され、正極端子 14 は内側の正極 3 の正極集電体 3a に接続されている。これらの負極端子 13 および正極端子 14 は、袋状外装部材 12 の開口部から外部に延出されている。袋状外装部材 12 の開口部をヒートシールすることにより捲回電極群 1 を密封している。ヒートシールする際、負極端子 13 および正極端子 14 は、この開口部にて袋状外装部材 12 により挟まれる。

【0096】

無機固体含有層 5,15 に加え、セパレータを使用しても良い。

【0097】

次いで、バイポーラ構造を有する二次電池を説明する。該二次電池は、第 1 の面及び第 1 の面の反対側に位置する第 2 の面を有する集電体をさらに含む。集電体には、二次電池の正極集電体あるいは負極集電体と同様なものを使用可能である。該二次電池は、集電体の第 1 の面に正極活物質含有層が形成され、かつ第 2 の面に負極活物質含有層が形成されたバイポーラ構造を有する。無機固体含有層は、正極活物質含有層及び負極活物質含有層のうち少なくとも一方の表面に存在する。その結果、無機固体含有層の少なくとも一部は、正極活物質含有層及び負極活物質含有層の間に位置する。正極活物質含有層及び負極活物質含有層は、二次電池において説明したのと同様なものを使用可能である。

【0098】

バイポーラ型二次電池の一例を図 5 に示す。図 5 に示す二次電池は、金属製容器 531 と、バイポーラ構造の電極体 532 と、封口板 533 と、正極端子 534 と、負極端子 535 とを含む。金属製容器 531 は、有底角筒形状を有する。金属製容器は、二次電池において説明したのと同様なものを使用可能である。バイポーラ構造の電極体 532 は、集電体 536 と、集電体 536 の一方の面（第 1 の面）に積層された正極活物質含有層 537 と、集電体 536 の他方の面（第 2 の面）に積層された負極活物質含有層 538 とを含む。無機固体含有層 539 は、バイポーラ構造電極体 532 同士の間配置されている。正極端子 534 及び負極端子 535 は、それぞれ、封口板 533 に絶縁部材 542 を介して固定されている。正極リード 540 は、一端が正極端子 534 に電氣的に接続され、かつ他端が集電体 536 に電氣的に接続されている。また、負極リード 541 は、一端が負極端子 535 に電氣的に接続され、かつ他端が集電体 536 に電氣的に接続されている。

【0099】

以上説明した第 1 の実施形態の二次電池は、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを

10

20

30

40

50

含む混合溶媒と、混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する無機固体含有層を含むため、優れた充放電サイクル寿命と高温耐久性と低温性能とを実現することができる。

(第2の実施形態)

第2の実施形態の組電池は、第1の実施形態の二次電池を複数含む。

【0100】

組電池の例には、電氣的に直列及び／又は並列に接続された複数の単位セルを構成単位として含むもの、電氣的に直列接続された複数の単位セルからなる第1ユニットまたは電氣的に並列接続された複数の単位セルからなる第2ユニットを含むもの等を挙げることができる。これらの構成のうちの少なくとも一つの形態を組電池は含んでいて良い。

10

【0101】

二次電池の複数個を電氣的に直列及び／又は並列接続する形態の例には、それぞれが外装部材を備えた複数の電池を電氣的に直列及び／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またはバイポーラ型電極体を電氣的に直列及び／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またはバイポーラ型電極体を隔壁により電気化学的に絶縁した状態で収容し、これらを電氣的に直列接続するものである。二次電池の場合、電氣的に直列接続する電池個数を5～7の範囲にすることにより、鉛蓄電池との電圧互換性が良好になる。鉛蓄電池との電圧互換性をより高くするには、単位セルを5個または6個直列接続した構成が好ましい。

20

【0102】

組電池が収納される筐体には、アルミニウム合金、鉄、ステンレスなどからなる金属缶、プラスチック容器等が使用できる。また、容器の板厚は、0.5 mm以上にすることが望ましい。

【0103】

組電池の一例を図6を参照して説明する。図6に示す組電池200は、図1に示す角型の二次電池1001～1005を単位セルとして複数備える。電池1001の正極導電タブ8と、その隣に位置する電池1002の負極導電タブ9とが、リードあるいはバスバー21によって電氣的に接続されている。さらに、この電池1002の正極導電タブ8とその隣に位置する電池1003の負極導電タブ9とが、リードあるいはバスバー21によって電氣的に接続されている。このように電池1001～1005間が直列に接続されている。

30

【0104】

以上説明した第2の実施形態の組電池は、第1の実施形態の二次電池を備えるため、優れた充放電サイクル寿命と高温耐久性と低温性能とを実現することができる。

(第3の実施形態)

第3の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る二次電池（単電池）を1個又は複数個具備することができる。複数の二次電池は、電氣的に直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて接続され、組電池を構成することもできる。第3の実施形態に係る電池パックは、複数の組電池を含んでいてもよい。

40

【0105】

第3の実施形態に係る電池パックは、保護回路を更に具備することができる。保護回路は、二次電池の充放電を制御する機能を有する。或いは、電池パックを電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用することもできる。

【0106】

また、第3の実施形態に係る電池パックは、通電用の外部端子を更に具備することもできる。通電用の外部端子は、二次電池からの電流を外部に出力するため、及び二次電池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

50

電流（自動車等の車両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。

【0107】

次に、第3の実施形態に係る電池パックの一例について、図面を参照しながら説明する。

【0108】

図7は、第3の実施形態に係る電池パックの一例を概略的に示す分解斜視図である。図8は、図7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。

【0109】

図7及び図8に示す電池パック300は、収容容器31と、蓋32と、保護シート33と、組電池200と、プリント配線基板34と、配線35と、図示しない絶縁板とを備えている。

10

【0110】

図7に示す収容容器31は、長方形の底面を有する有底角型容器である。収容容器31は、保護シート33と、組電池200と、プリント配線基板34と、配線35とを収容可能に構成されている。蓋32は、矩形型の形状を有する。蓋32は、収容容器31を覆うことにより、上記組電池200等を収容する。収容容器31及び蓋32には、図示していないが、外部機器等へと接続するための開口部又は接続端子等が設けられている。

【0111】

組電池200は、複数の単電池100と、正極側リード22と、負極側リード23と、粘着テープ24とを備えている。

20

【0112】

複数の単電池100の少なくとも1つは、第1の実施形態に係る二次電池である。複数の単電池100の各々は、図8に示すように電氣的に直列に接続されている。複数の単電池100は、電氣的に並列に接続されていてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせて接続されていてもよい。複数の単電池100を並列接続すると、直列接続した場合と比較して、電池容量が増大する。

【0113】

粘着テープ24は、複数の単電池100を締結している。粘着テープ24の代わりに、熱収縮テープを用いて複数の単電池100を固定してもよい。この場合、組電池200の両側面に保護シート33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複数の単電池100を結束させる。

30

【0114】

正極側リード22の一端は、組電池200に接続されている。正極側リード22の一端は、1以上の単電池100の正極と電氣的に接続されている。負極側リード23の一端は、組電池200に接続されている。負極側リード23の一端は、1以上の単電池100の負極と電氣的に接続されている。

【0115】

プリント配線基板34は、収容容器31の内側面のうち、一方の短辺方向の面に沿って設置されている。プリント配線基板34は、正極側コネクタ342と、負極側コネクタ343と、サーミスタ345と、保護回路346と、配線342a及び343aと、通電用の外部端子350と、プラス側配線（正側配線）348aと、マイナス側配線（負側配線）348bとを備えている。プリント配線基板34の一方の主面は、組電池200の一側面と向き合っている。プリント配線基板34と組電池200の間には、図示しない絶縁板が介在している。

40

【0116】

正極側コネクタ342に、正極側リード22の他端22aが電氣的に接続されている。負極側コネクタ343に、負極側リード23の他端23aが電氣的に接続されている。

【0117】

サーミスタ345は、プリント配線基板34の一方の主面に固定されている。サーミスタ345は、単電池100の各々の温度を検出し、その検出信号を保護回路346に送信す

50

る。

【0118】

通電用の外部端子350は、プリント配線基板34の他方の主面に固定されている。通電用の外部端子350は、電池パック300の外部に存在する機器と電氣的に接続されている。通電用の外部端子350は、正側端子352と負側端子353とを含む。

【0119】

保護回路346は、プリント配線基板34の他方の主面に固定されている。保護回路346は、プラス側配線348aを介して正側端子352と接続されている。保護回路346は、マイナス側配線348bを介して負側端子353と接続されている。また、保護回路346は、配線342aを介して正極側コネクタ342に電氣的に接続されている。保護回路346は、配線343aを介して負極側コネクタ343に電氣的に接続されている。更に、保護回路346は、複数の単電池100の各々と配線35を介して電氣的に接続されている。

10

【0120】

保護シート33は、收容容器31の長辺方向の両方の内側面と、組電池200を介してプリント配線基板34と向き合う短辺方向の内側面とに配置されている。保護シート33は、例えば、樹脂又はゴムからなる。

【0121】

保護回路346は、複数の単電池100の充放電を制御する。また、保護回路346は、サーミスタ345から送信される検出信号、又は、個々の単電池100若しくは組電池200から送信される検出信号に基づいて、保護回路346と外部機器への通電用の外部端子350（正側端子352、負側端子353）との電氣的な接続を遮断する。

20

【0122】

サーミスタ345から送信される検出信号としては、例えば、単電池100の温度が所定の温度以上であることを検出した信号を挙げることができる。個々の単電池100若しくは組電池200から送信される検出信号としては、例えば、単電池100の過充電、過放電及び過電流を検出した信号を挙げることができる。個々の単電池100について過充電等を検出する場合、電池電圧を検出してもよく、正極電位又は負極電位を検出してもよい。後者の場合、参照極として用いるリチウム電極を個々の単電池100に挿入する。

【0123】

なお、保護回路346としては、電池パック300を電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を用いてもよい。

30

【0124】

また、この電池パック300は、上述したように通電用の外部端子350を備えている。したがって、この電池パック300は、通電用の外部端子350を介して、組電池200からの電流を外部機器に出力するとともに、外部機器からの電流を、組電池200に入力することができる。言い換えると、電池パック300を電源として使用する際には、組電池200からの電流が、通電用の外部端子350を通して外部機器に供給される。また、電池パック300を充電する際には、外部機器からの充電電流が、通電用の外部端子350を通して電池パック300に供給される。この電池パック300を車載用電池として用いた場合、外部機器からの充電電流として、車両の動力の回生エネルギーを用いることができる。

40

【0125】

なお、電池パック300は、複数の組電池200を備えていてもよい。この場合、複数の組電池200は、直列に接続されてもよく、並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせて接続されてもよい。また、プリント配線基板34及び配線35は省略してもよい。この場合、正極側リード22及び負極側リード23を通電用の外部端子の正側端子と負側端子としてそれぞれ用いてもよい。

【0126】

このような電池パックは、例えば大電流を取り出したときにサイクル性能が優れているこ

50

とが要求される用途に用いられる。この電池パックは、具体的には、例えば、電子機器の電源、定置用電池、各種車両の車載用電池（鉄道車両用電池を含む）として用いられる。電子機器としては、例えば、デジタルカメラを挙げることができる。この電池パックは、車載用電池として特に好適に用いられる。

【0127】

第3の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る二次電池又は第2の実施形態に係る組電池を備えている。したがって、低温性能とサイクル寿命性能と高温耐久性能に優れた電池パックを実現することができる。

【0128】

〔第4の実施形態〕

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

【0129】

第4の実施形態に係る車両において、電池パックは、例えば、車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。車両は、この車両の運動エネルギーを回生エネルギーに変換する機構（例えばregenerator）を含んでいてもよい。

【0130】

第4の実施形態に係る車両の例としては、例えば、二輪乃至四輪のハイブリッド電気自動車、二輪乃至四輪の電気自動車、アシスト自転車、及び鉄道用車両が挙げられる。

【0131】

第4の実施形態に係る車両における電池パックの搭載位置は、特には限定されない。例えば、電池パックを自動車に搭載する場合、電池パックは、車両のエンジンルーム、車体後方又は座席の下に搭載することができる。

【0132】

第4の実施形態に係る車両は、複数の電池パックを搭載してもよい。この場合、それぞれの電池パックが含む電池同士は、電氣的に直列に接続されてもよく、電氣的に並列に接続されてもよく、又は直列接続及び並列接続を組み合わせる電氣的に接続されてもよい。例えば、各電池パックが組電池を含む場合は、組電池同士が電氣的に直列に接続されてもよく、又は電氣的に並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせる電氣的に接続されてもよい。或いは、各電池パックが単一の電池を含む場合は、それぞれの電池同士が電氣的に直列に接続されてもよく、電氣的に並列に接続されてもよく、又は直列接続及び並列接続を組み合わせる電氣的に接続されてもよい。

【0133】

次に、第4の実施形態に係る車両の一例について、図面を参照しながら説明する。

【0134】

図9は、第4の実施形態に係る車両の一例を概略的に示す部分透過図である。

【0135】

図9に示す車両400は、車両本体40と、第3の実施形態に係る電池パック300とを含んでいる。図9に示す例では、車両400は、四輪の自動車である。

【0136】

この車両400は、複数の電池パック300を搭載してもよい。この場合、電池パック300が含む電池（例えば、単電池または組電池）は、直列に接続されてもよく、並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせる接続されてもよい。

【0137】

図9では、電池パック300が車両本体40の前方に位置するエンジンルーム内に搭載されている例を図示している。上述したとおり、電池パック300は、例えば、車両本体40の後方又は座席の下に搭載してもよい。この電池パック300は、車両400の電源として用いることができる。また、この電池パック300は、車両400の動力の回生エネルギーを回収することができる。

【0138】

10

20

30

40

50

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

【0139】

図 10 は、第 4 の実施形態に係る車両における電気系統に関する制御システムの一例を概略的に示した図である。図 10 に示す車両 400 は、電気自動車である。

【0140】

図 10 に示す車両 400 は、車両本体 40 と、車両用電源 41 と、車両用電源 41 の上位の制御装置である車両 ECU (ECU : Electric Control Unit ; 電気制御装置) 42 と、外部端子 (外部電源に接続するための端子) 43 と、インバータ 44 と、駆動モータ 45 とを備えている。

【0141】

車両 400 は、車両用電源 41 を、例えばエンジンルーム、自動車の車体後方又は座席の下に搭載している。なお、図 10 に示す車両 400 では、車両用電源 41 の搭載箇所については概略的に示している。

【0142】

車両用電源 41 は、複数 (例えば 3 つ) の電池パック 300 a、300 b 及び 300 c と、電池管理装置 (BMU : Battery Management Unit) 411 と、通信バス 412 とを備えている。

【0143】

電池パック 300 a は、組電池 200 a と組電池監視装置 301 a (例えば、VTM : Voltage Temperature Monitoring) とを備えている。電池パック 300 b は、組電池 200 b と組電池監視装置 301 b とを備えている。電池パック 300 c は、組電池 200 c と組電池監視装置 301 c とを備えている。電池パック 300 a ~ 300 c は、前述の電池パック 300 と同様の電池パックであり、組電池 200 a ~ 200 c は、前述の組電池 200 と同様の組電池である。組電池 200 a ~ 200 c は、電氣的に直列に接続されている。電池パック 300 a、300 b、及び 300 c は、それぞれ独立して取り外すことが可能であり、別の電池パック 300 と交換することができる。

【0144】

組電池 200 a ~ 200 c のそれぞれは、直列に接続された複数の単電池を備えている。複数の単電池の少なくとも 1 つは、第 1 の実施形態に係る二次電池である。組電池 200 a ~ 200 c は、それぞれ、正極端子 413 及び負極端子 414 を通じて充放電を行う。

【0145】

電池管理装置 411 は、組電池監視装置 301 a ~ 301 c との間で通信を行い、車両用電源 41 に含まれる組電池 200 a ~ 200 c に含まれる単電池 100 のそれぞれについて電圧及び温度などに関する情報を収集する。これにより、電池管理装置 411 は、車両用電源 41 の保全に関する情報を収集する。

【0146】

電池管理装置 411 と組電池監視装置 301 a ~ 301 c とは、通信バス 412 を介して接続されている。通信バス 412 では、1 組の通信線が複数のノード (電池管理装置 411 と 1 つ以上の組電池監視装置 301 a ~ 301 c と) で共有されている。通信バス 412 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。

【0147】

組電池監視装置 301 a ~ 301 c は、電池管理装置 411 からの通信による指令に基づいて、組電池 200 a ~ 200 c を構成する個々の単電池の電圧及び温度を計測する。ただし、温度は 1 つの組電池につき数箇所だけで測定することができ、全ての単電池の温度を測定しなくてもよい。

【0148】

車両用電源 41 は、正極端子 413 と負極端子 414 との間の電氣的な接続の有無を切り替える電磁接触器 (例えば図 10 に示すスイッチ装置 415) を有することもできる。スイッチ装置 415 は、組電池 200 a ~ 200 c への充電が行われるときにオンになるプ

10

20

30

40

50

リチャージスイッチ（図示せず）、及び、組電池２００ａ～２００ｃからの出力が負荷へ供給されるときにオンになるメインスイッチ（図示せず）を含んでいる。プリチャージスイッチ及びメインスイッチのそれぞれは、スイッチ素子の近傍に配置されたコイルに供給される信号によりオン又はオフに切り替わるリレー回路（図示せず）を備えている。スイッチ装置４１５等の電磁接触器は、電池管理装置４１１又は車両４００全体の動作を制御する車両ＥＣＵ４２からの制御信号に基づいて、制御される。

【０１４９】

インバータ４４は、入力された直流電圧を、モータ駆動用の３相の交流（ＡＣ）の高電圧に変換する。インバータ４４の３相の出力端子は、駆動モータ４５の各３相の入力端子に接続されている。インバータ４４は、電池管理装置４１１又は車両全体の動作を制御するための車両ＥＣＵ４２からの制御信号に基づいて、制御される。インバータ４４が制御されることにより、インバータ４４からの出力電圧が調整される。

10

【０１５０】

駆動モータ４５は、インバータ４４から供給される電力により回転する。駆動モータ４５の回転によって発生する駆動力は、例えば差動ギアユニットを介して車軸および駆動輪Ｗに伝達される。

【０１５１】

また、図示はしていないが、車両４００は、回生ブレーキ機構を備えている。回生ブレーキ機構は、車両４００を制動した際に駆動モータ４５を回転させ、運動エネルギーを電気エネルギーとしての回生エネルギーに変換する。回生ブレーキ機構で回収した回生エネルギーは、インバータ４４に入力され、直流電流に変換される。変換された直流電流は、車両用電源４１に入力される。

20

【０１５２】

車両用電源４１の負極端子４１４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の他方の端子は、インバータ４４の負極入力端子４１７に接続されている。接続ラインＬ１には、負極端子４１４と負極入力端子４１７との間に電池管理装置４１１内の電流検出部（電流検出回路）４１６が設けられている。

【０１５３】

車両用電源４１の正極端子４１３には、接続ラインＬ２の一方の端子が、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４４の正極入力端子４１８に接続されている。接続ラインＬ２には、正極端子４１３と正極入力端子４１８との間にスイッチ装置４１５が設けられている。

30

【０１５４】

外部端子４３は、電池管理装置４１１に接続されている。外部端子４３は、例えば、外部電源に接続することができる。

【０１５５】

車両ＥＣＵ４２は、運転者などの操作入力に応答して電池管理装置４１１を含む他の管理装置及び制御装置とともに車両用電源４１、スイッチ装置４１５、及びインバータ４４等を協調制御する。車両ＥＣＵ４２等の協調制御によって、車両用電源４１からの電力の出力及び車両用電源４１の充電等が制御され、車両４００全体の管理が行われる。電池管理装置４１１と車両ＥＣＵ４２との間では、通信線により、車両用電源４１の残容量など、車両用電源４１の保全に関するデータ転送が行われる。

40

【０１５６】

第５の実施形態に係る車両は、第４の実施形態に係る電池パックを搭載している。したがって、低温から高温に亘る広い温度範囲で走行性能に優れた車両を実現することができる。

[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。

【０１５７】

（実施例１）

50

正極活物質として、平均粒子径 $0.05\ \mu\text{m}$ の MgO 微粒子が表面に 0.1 重量% 付着した、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ で、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ で表される層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粒子を用意した。正極活物質 87 重量%に、導電材として 5 重量%の黒鉛粉末、リチウムイオン伝導体(無機固体粒子)として $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉末を 5 重量%、結着剤として 3 重量%の PVdF をそれぞれ加えた。各配合量は正極活物質含有層を 100 重量%とした時の値である。これらの混合粉末を n -メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散してスラリーを調製した後、スラリーを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔 (純度 99%) の両面に塗布し、乾燥し、プレス工程を経て、片面の塗布量 $15\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、片面の正極活物質含有層の厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、電極密度 $3.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ の正極を作製した。正極活物質含有層の比表面積は、 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

10

【0158】

作製した正極表面に、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の無機固体含有層を以下の方法で作製した。リチウムイオン伝導体 (無機固体粒子) として平均粒子径が $0.4\ \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粒子と、結着剤として PVdF を重量比 $98:2$ となるように n -メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散させてスラリーを作製し、得られたスラリーを正極活物質含有層の表面に塗布して乾燥することにより、正極活物質含有層の表面を厚さ $10\ \mu\text{m}$ の無機固体含有層で被覆した。無機固体含有層の多孔度は 50% であった。

【0159】

また、平均粒子径が $0.8\ \mu\text{m}$ 、 BET 比表面積が $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 Li 吸蔵電位が $1.56\ \text{V}$ (vs. Li/Li^+) の単斜晶構造のチタンニオブ酸化物 (TiNb_2O_7) 粉末と、平均繊維径 $20\ \text{nm}$ のカーボンナノチューブ粉末と、黒鉛、リチウムイオン伝導体として $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、アセチレンブラック粉末と、結着剤として PVdF とを重量比で $90:2:2:2:2:2$ となるように配合して n -メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散させ、ボールミルを用いて回転数 $1000\ \text{rpm}$ 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 $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム合金箔 (純度 99.3%) に塗布し、乾燥し、加熱プレス工程を経ることにより、片面の塗布量 $15\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 、片面の負極活物質含有層の厚さは $68\ \mu\text{m}$ 、電極密度 $2.7\ \text{g}/\text{cm}^3$ の負極を作製した。集電体を除く負極多孔度は、 35% であった。また、負極活物質含有層の BET 比表面積 (負極活物質含有層 $1\ \text{g}$ 当りの表面積) は $10\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

20

30

【0160】

正極活物質含有層を無機固体含有層で被覆した正極と負極とを、その間に無機固体含有層が介在し、かつ正極活物質含有層が負極活物質含有層を覆うように、重ねた。これらを渦巻状に捲回した後、プレスし扁平状に成形することにより扁平形状の電極群を作製した。厚さが $0.25\ \text{mm}$ のアルミニウム合金 (Al 純度 99%) からなる薄型の金属缶からなる容器に電極群を収納した。

【0161】

一方、非水電解質として、フルオロエチレンカーボネート (FEC) とトリフルオロエチルメチルカーボネート (FEMC) と $1,1,2,2$ -テトラフルオロエチル- $2,2,3,3$ -テトラフルオロプロピルエーテル (TFTEPE) の混合溶媒 (重量比率 $30:40:30$) に電解質として LiPF_6 を $1.0\ \text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解することにより液状非水電解質 (非水電解液) を調製した。

40

【0162】

この非水電解質を容器内の電極群に注液し、前述した図1に示す構造を有し、厚さ $12\ \text{mm}$ 、幅 $55\ \text{mm}$ 、高さ $82\ \text{mm}$ の薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0163】

(実施例2～15, 18～25)

正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表1～2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表3～表4に示す通りにすること以外は、実施例1で説明したのと同様に

50

して薄型の非水電解質二次電池を作製した。なお、無機固体含有層の含有量とは、無機固体含有層中の無機固体粒子の含有量（重量％）を示す。また、重量比率は、フッ素化エーテルの重量を1とした場合のフッ素化カーボネートの重量比率を示す。

【0164】

Li₄Ti₅O₁₂のLi吸蔵電位は1.55 V(vs.Li/Li⁺)であり、TiO₂ (B)のLi吸蔵電位は1.6 V(vs.Li/Li⁺)である。実施例22～25の金属リチウム負極を以下の方法で作製した。厚さ150 μmの金属リチウム箔を負極として準備した。負極のLi吸蔵電位は0 V(vs.Li/Li⁺)である。

【0165】

（実施例26）

フッ素化カーボネートにFECの代わりにDFECを使用し、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間にセルロース繊維製不織布からなるセパレータを配置すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。セパレータの厚さ等の詳細を表2に示す。

【0166】

（実施例27）

フッ素化エーテルとしてBTFEEを使用し、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に多孔度60%、厚さ5 μmのポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを配置すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0167】

（実施例28）

無機固体含有層の厚さを1 μmとし、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間にセルロース繊維製不織布からなるセパレータを配置すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。セパレータの厚さ等の詳細を表2に示す。

【0168】

（実施例29）

無機固体含有層の厚さを30 μmとし、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に実施例27と同様な多孔度と厚さを有するポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを配置すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0169】

（実施例30）

無機固体含有層中の結着剤PVdFの含有量を10重量％にして無機固体粒子の含有量を90重量％にし、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に実施例27と同様な多孔度と厚さを有するポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを配置すること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0170】

（実施例31）

無機固体含有層中の結着剤PVdFの含有量を1重量％にして無機固体粒子の含有量を99重量％にし、正極活物質、負極活物質、無機固体含有層を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにし、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に実施例27と同様な多孔度と厚さを有するポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレー

10

20

30

40

50

タを配置すること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0171】

(実施例 32)

無機固体粒子を添加しない正極を、次の方法で作製した。実施例 1 と同様な正極活物質 92 重量%に、導電材として 5 重量%の黒鉛粉末、結着剤として 3 重量%の PVdF をそれぞれ加えた。各配合量は正極活物質含有層を 100 重量%とした時の値である。これらの混合粉末を n-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散してスラリーを調製した後、スラリーを厚さ 15 μm のアルミニウム合金箔 (純度 99%) の両面に塗布し、乾燥し、プレス工程を経て、片面の塗布量 12.8 mg/cm^2 、片面の正極活物質含有層の厚さ 43 μm 、電極密度 3.1 g/cm^3 の正極を作製した。正極活物質含有層の比表面積は、0.5 m^2/g であった。

10

【0172】

作製した正極表面に、厚さ 10 μm の無機固体含有層を実施例 1 と同様な方法で作製した。

【0173】

上記正極と無機固体含有層を用い、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に実施例 27 と同様な多孔度と厚さを有するポリエチレン多孔質膜 (PE) のセパレータを配置すること以外は、実施例 1 と同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0174】

(実施例 33)

リチウム塩として LiPF_6 の代わりに $\text{LiN}[\text{FSO}_2]_2$ を用い、無機固体含有層と負極活物質含有層との間に実施例 27 と同様な多孔度と厚さを有するポリエチレン多孔質膜 (PE) のセパレータを配置すること以外は、実施例 1 と同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

20

【0175】

(実施例 34)

無機固体含有層と負極活物質含有層との間にセルロース繊維製不織布からなるセパレータを配置すること以外は、実施例 1 と同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。セパレータの厚さ等の詳細を表 2 に示す。

【0176】

(実施例 35)

無機固体含有層と負極活物質含有層との間に多孔度 50%、厚さ 15 μm のポリエチレン多孔質膜 (PE) のセパレータを配置すること以外は、実施例 1 と同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

30

【0177】

(比較例 1~4)

無機固体含有層の代わりに、多孔度 50%、厚さ 15 μm のポリエチレン多孔質膜 (PE) のセパレータを用いると共に、正極活物質、負極活物質を下記表 2 に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表 4 に示す通りにすること以外は、実施例 1 で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

40

【0178】

(比較例 5)

黒鉛を含む負極を以下の方法で作製した。平均粒子径が 10 μm 、BET 比表面積が 1 m^2/g 、Li 吸蔵電位が 0.15 V (vs. Li/Li⁺) の黒鉛粉末と、リチウムイオン伝導体として $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、アセチレンブラック粉末と、結着剤として PVdF とを重量比で 90:3.3:3.3:3.3 となるように配合して n-メチルピロリドン (NMP) 溶媒に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ 15 μm の銅箔に塗布し、乾燥し、プレス工程を経ることにより、片面の塗布量 13 mg/cm^2 、片面の負極活物質含有層の厚さは 59 μm 、電極密度 2.7 g/cm^3 の負極を作製した。集電体を除く負極多孔度は、35% であった。また、負極活物質含有層の

50

BET比表面積（負極活物質含有層1 g当りの表面積）は $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0179】

無機固体含有層の代わりに、多孔度50%、厚さ $15 \mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを用いた。また、正極活物質を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにすること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0180】

（比較例6）

ハードカーボンを含む負極を以下の方法で作製した。平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Li吸蔵電位が $0.2 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ のハードカーボン粉末と、リチウムイオン伝導体として $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、アセチレンブラック粉末と、結着剤としてPVdFとを重量比で90:3.3:3.3:3.3となるように配合してn-メチルピロリドン（NMP）溶媒に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、乾燥し、プレス工程を経ることにより、片面の塗布量 $13 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、片面の負極活物質含有層の厚さは $59 \mu\text{m}$ 、電極密度 $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ の負極を作製した。集電体を除く負極多孔度は、35%であった。また、負極活物質含有層のBET比表面積（負極活物質含有層1 g当りの表面積）は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0181】

無機固体含有層の代わりに、多孔度50%、厚さ $15 \mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを用いた。また、正極活物質を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにすること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0182】

（比較例7）

金属リチウム負極を以下の方法で作製した。厚さ $150 \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極として準備した。負極のLi吸蔵電位は $0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ である。

【0183】

無機固体含有層の代わりに、多孔度50%、厚さ $15 \mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質膜（PE）のセパレータを用いた。また、正極活物質を下記表2に示す通りとし、かつ非水電解質の組成を下記表4に示す通りにすること以外は、実施例1で説明したのと同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0184】

（比較例8）

表4に示す組成の非水電解質を用いること以外は、実施例1と同様にして薄型の非水電解質二次電池を作製した。

【0185】

作製した非水電解質二次電池の放電容量、平均作動電圧、エネルギー、 -30°C 放電容量維持率及び 45°C 充放電サイクル寿命を以下の方法で測定した。

【0186】

得られた実施例1～15、18、26～35、参考例16、17及び比較例1～2、8の非水電解質二次電池の充放電性能の測定方法は次の通りである。 25°C で 6.5 A （1Cレート相当）の定電流で 3.1 V まで充電した後、 1.5 V まで 1.3 A （ 0.2 C レート相当）で放電した時の放電容量と平均作動電圧を測定した。得られた 25°C 放電容量と平均作動電圧の積からエネルギーを算出した。また、低温性能試験として -30°C での 6.5 A 放電時の容量維持率（ 25°C 、 6.5 A 放電時を100としたときの容量維持率）を測定した。高温サイクル試験として 45°C で 6.5 A の定電流で 3.1 V まで充電した後、 1.5 V まで 6.5 A の定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。 45°C でのサイクル試験時のサイクル寿命は初期容量の80%の容量維持率時のサイクル数とした。

【0187】

得られた実施例 19～21 および比較例 3～4 の非水電解質二次電池の充放電性能の測定方法は次の通りである。25℃で4A（1Cレート相当）の定電流で3.4Vまで充電した後、2.0Vまで0.8A（0.2レート相当）で放電した時の放電容量と平均作動電圧を測定した。得られた25℃放電容量と平均作動電圧の積からエネルギーを算出した。また、低温性能試験として-30℃での4A放電時の容量維持率（25℃、4A放電時を100としたときの容量維持率）を測定した。高温サイクル試験として45℃で5Aの定電流で3.4Vまで充電した後、2.0Vまで4Aの定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。45℃でのサイクル試験時のサイクル寿命は初期容量の80%の容量維持率時のサイクル数とした。

【0188】

得られた実施例 22～25 と比較例 5～7 の非水電解質二次電池の充放電性能の測定方法は次の通りである。25℃で4A（1Cレート相当）の定電流で4.1Vで充電した後、3Vまで0.8A（0.2Cレート相当）で放電した時の放電容量と平均作動電圧を測定した。得られた25℃放電容量と平均作動電圧の積からエネルギーを算出した。また、低温性能試験として-30℃での4A放電時の容量維持率（25℃、4A放電時を100としたときの容量維持率）を測定した。高温サイクル試験として45℃で4Aの定電流で4.1Vまで充電した後、3.0Vまで4Aの定電流放電を繰り返すサイクル試験を行った。45℃でのサイクル試験時のサイクル寿命は初期容量の80%の容量維持率時のサイクル数とした。

【0189】

これらの測定結果を下記表 5，6 に示す。

【0190】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	正極活物質	負極活物質	無機固体含有層			セパレータ	
			無機固体粒子	厚さ (μm)	含有量 (重量%)	種類	厚さ (μm)
実施例 1	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 2	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 3	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 4	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 5	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 6	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 7	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 8	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 9	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 10	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 11	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 12	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiO ₂ (B)	Li _{1.3} Al _{0.3} Zr _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 13	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 14	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ge _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 15	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.2} Ca _{0.3} Zr _{1.9} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
参考例 16	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{16.25} Al _{0.25} La ₃ Zr ₃ O ₁₂	10	98	—	—
参考例 17	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Al ₂ O ₃	10	98	—	—
実施例 18	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 19	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—
実施例 20	LiCoPO ₄	TiNb ₂ O ₇	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	10	98	—	—

【 0 1 9 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	正極活物質	負極活物質	無機固体含有層		含有量 (重量%)	セパレータ	
			無機固体粒子	厚さ (μm)		種類	厚さ (μm)
実施例 21	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—
実施例 22	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	Li	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—
実施例 23	$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	Li	$\text{Li}_{1.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—
実施例 24	LiFePO_4	Li	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—
実施例 25	LiFePO_4	Li	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—
実施例 26	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	5	98	セロース不織布	10
実施例 27	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 28	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	1	93	セロース不織布	15
実施例 29	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	30	95	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 30	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	15	90	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 31	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	20	99	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 32	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 33	$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	ポリアレン多孔質膜	5
実施例 34	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	セロース不織布	5
実施例 35	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiNb_2O_7	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiNb_2O_7	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	黒鉛	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	ハートカーボン	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	Li	—	—	—	ポリアレン多孔質膜	15
比較例 8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	TiNb_2O_7	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	10	98	—	—

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	混合溶媒組成 (%は重量%を示す)	重量比率	リチウム塩 (mol/L)
実施例 1	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 2	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 3	30%FEC/40%FEC/30%BTTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 4	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 5	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 6	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 7	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 8	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 9	30%FEC/20%FEC/50%TTFPE	1 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 10	30%FEC/60%FEC/10%TTFPE	9 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 11	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 12	30%FEC/40%FEC/30%BTTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 13	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 14	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 15	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
参考例 16	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
参考例 17	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 18	40%FEC/40%TTFPE/20%DEC	1:1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 19	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 20	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆

【 0 1 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

	混合溶媒組成 (%は重量%を示す)	重量比率	リチウム塩 (mol/L)
実施例 21	30%FEC/60%FEC/10%TTFPE	9 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 22	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 23	50%FEC/30%TTFPE/20%PC	1.7 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 24	50%FEC/30%TTFPE/20%DME	1.7 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 25	50%FEC/30%TTFPE/20%DEE	1.7 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 26	30%DFEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 27	30%FEC/60%FEC/10%BTFEE	9 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 28	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 29	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 30	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 31	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 32	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 33	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 34	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
実施例 35	30%FEC/40%FEC/30%TTFPE	2.3 : 1	1 mol/L LiPF ₆
比較例 1	40%PC/60%DEC	—	1 mol/L LiPF ₆
比較例 2	40%FEC/60%FEC	10 : 0	1 mol/L LiPF ₆
比較例 3	40%FEC/50%FEC/10%DME	10 : 0	1 mol/L LiPF ₆
比較例 4	40%EC/60%DEC	—	1 mol/L LiPF ₆
比較例 5	40%FEC/60%FEC	10 : 0	1 mol/L LiPF ₆
比較例 6	40%FEC/60%FEC	10 : 0	1 mol/L LiPF ₆
比較例 7	40%EC/60%DME	—	1 mol/L LiPF ₆
比較例 8	40%FEC/60%DME	10 : 0	1 mol/L LiPF ₆

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

	25℃放電容量 (Ah)	電圧 (V)	エネルギー (Wh)	-30℃放電容量 維持率 (%)	45℃サイクル寿命 (回)
実施例 1	6.5	2.25	14.625	87	3000
実施例 2	6.4	2.25	14.4	80	2000
実施例 3	6.4	2.25	14.4	88	2500
実施例 4	6.4	2.25	14.4	85	2400
実施例 5	6.4	2.25	14.4	83	2400
実施例 6	6.4	2.25	14.4	85	2800
実施例 7	6.4	2.25	14.4	85	2800
実施例 8	6.5	2.25	14.6	88	2600
実施例 9	6.5	2.25	14.6	89	2200
実施例 10	6.2	2.25	13.95	75	2800
実施例 11	5.4	2.3	12.42	89	3500
実施例 12	5.6	2.25	12.6	80	2000
実施例 13	6.5	2.25	14.625	86	3100
実施例 14	6.2	2.25	13.95	80	2800
実施例 15	6.5	2.25	14.625	88	3000
参考例 16	6.6	2.25	14.85	82	2500
参考例 17	6.0	2.2	13.2	70	2000
実施例 18	6.5	2.25	14.625	90	2800
実施例 19	4.5	3.1	13.95	86	1800
実施例 20	4.6	3.2	14.72	70	1600

【 0 1 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6	25℃放電容量 (Ah)	電圧 (V)	エネルギー (Wh)	-30℃放電容量 維持率 (%)	45℃サイクル寿命 (回)
実施例 21	4.4	3.1	13.64	75	1600
実施例 22	5.0	3.7	18.5	85	800
実施例 23	4.0	4.0	16.0	60	900
実施例 24	4.5	3.4	15.3	70	1000
実施例 25	4.5	3.4	15.3	65	1200
実施例 26	6.2	2.25	13.95	80	3200
実施例 27	6.2	2.25	13.95	83	3400
実施例 28	6.2	2.25	13.95	70	2500
実施例 29	5.5	2.25	12.375	65	3300
実施例 30	5.8	2.25	13.05	82	3200
実施例 31	6.0	2.25	13.5	78	3200
実施例 32	5.6	2.25	12.6	82	3200
実施例 33	6.0	2.4	14.4	70	3000
実施例 34	6.2	2.25	13.95	82	3300
実施例 35	6.0	2.25	13.5	70	3100
比較例 1	6.2	2.25	13.95	40	600
比較例 2	6.3	2.25	14.175	35	800
比較例 3	3.5	3.1	10.85	20	50
比較例 4	4.0	3.1	12.4	35	200
比較例 5	2.0	3.5	7.0	10	10
比較例 6	3.5	3.6	12.6	20	500
比較例 7	6.0	3.7	22.2	40	100
比較例 8	3.0	3.6	10.8	20	50

【0196】

表 1～6 から明らかなように、非水電解質電池の実施例 1～15、18～35 は、比較例 1～8 に比べ、-30℃の低温環境下の放電容量維持率に優れている。また、実施例 1～15、18～35 の電池は、エネルギーが高く、45℃サイクル寿命が比較例 1～8 と同等またはそれよりも優れている。特に、実施例 1、8、9、13、15、18、22、23、24、25 はエネルギー (Wh) が大きい。実施例 3、8、9、11、15、18 は -30℃の放電性能に優れた。実施例 1、11、13、15、26、27、29～35 は 45℃の高温サイクル寿命性能に優れた。実施例 18 は 3.1 V の高電圧作動にもかかわらず比較的サイクル寿命性能と -30℃放電性能に優れた。

また、無機固体含有層にセパレータを積層した実施例 26～35 の電池は、-30℃放電容量維持率を比較例よりも優れたものとしつつ、45℃サイクル寿命が 2500 以上である。実施例 1、9、10 の結果から、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルとの重量比率が 1:1～9:1 の範囲で、エネルギー、-30℃放電容量維持率及び 45℃サイクル寿命に優れていることがわかる。実施例 26～29 の結果から、無機固体含有層の厚さが 1 μm 以上 30 μm 以下の範囲で、エネルギー、-30℃放電容量維持率及び 45℃サイクル寿命に優れていることがわかる。一方、実施例 26～31 の結果から、無機固体含

有層中の無機固体粒子の含有量が90重量%以上99重量%以下の範囲で、エネルギー、
−30℃放電容量維持率及び45℃サイクル寿命に優れていることがわかる。

【0197】

比較例1〜7は、いずれも無機固体含有層を使用しない例である。無機固体含有層を用いない場合、非水電解質にフッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒を使用しても、−30℃の低温環境下の放電容量及び45℃サイクル寿命の双方が実施例に比して劣ったものとなる。比較例8に示す通り、無機固体含有層を使用していても、非水電解質がフッ素化カーボネートとフッ素化エーテルの双方を含有していないと、エネルギー、−30℃放電容量維持率及び45℃サイクル寿命のいずれも実施例に比して劣る。

【0198】

図11は、実施例26の正極活物質含有層と無機固体含有層の断面を撮影した走査電子顕微鏡（SEM）写真である。図11に示す通り、無機固体含有層は、正極活物質含有層の表面（主面）を被覆している。また、無機固体含有層は、塗工を経て正極活物質含有層上に形成されているので、正極活物質含有層上に保持あるいは担持されている。

【0199】

以上説明した少なくとも一つの実施形態または実施例の二次電池によれば、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する無機固体含有層を含むため、優れた充放電サイクル寿命と高温耐久性と低温性能とを実現することができる。

【0200】

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

〔1〕 正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する負極と、

前記正極と前記負極の間に配置され、フッ素化カーボネートとフッ素化エーテルを含む混合溶媒と、前記混合溶媒に溶解されたリチウム塩と、無機固体粒子とを含有する無機固体含有層とを含む、二次電池。

〔2〕 前記フッ素化カーボネートと前記フッ素化エーテルとの重量比率は1：1〜9：1の範囲である、〔1〕に記載の二次電池。

〔3〕 前記フッ素化カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート及びトリフルオロジメチルカーボネートよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕または〔2〕に記載の二次電池。

〔4〕 前記フッ素化エーテルは、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，2-トリフルオロエチルエーテル、1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，3，3-テトラフルオロプロピルエーテル、ビス2，2，2-トリフルオロエチルエーテル、ビス1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテル及びエチル1，1，2，2-テトラフルオロエチルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕〜〔3〕のいずれか1項に記載の二次電池。

〔5〕 前記無機固体粒子は、 $Li_{1+x}M_2(PO_4)_3$ （Mは、Ti、Ge、Zr、Al及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）で表されるナシコン型構造のリチウムリン酸化合物を含む、〔1〕〜〔4〕のいずれか1項に記載の二次電池。

〔6〕 前記負極は、リチウムチタン含有酸化物、チタン含有酸化物及びチタンニオブ含有酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕〜〔5〕のいずれか1

10

20

30

40

50

項に記載の二次電池。

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれか1項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

を更に具備する〔7〕に記載の電池パック。

〔9〕 複数の前記二次電池を具備し、

前記二次電池が、直列、並列、又は直列及び並列を組み合わせて電氣的に接続されている〔7〕又は〔8〕に記載の電池パック。

〔10〕 〔7〕～〔9〕の何れか1項に記載の電池パックを搭載した車両。

〔11〕 前記車両の運動エネルギーを回生エネルギーに変換する機構を含む〔10〕に記載の車両。

【符号の説明】

【0201】

1…電極群、2…容器（外装部材）、3…正極、3a…正極集電体、3b、537…正極活物質含有層、4…負極、4a…負極集電体、4b、538…負極活物質含有層、5…無機固体含有層、6…正極リード、7…負極リード、8…正極導電タブ、9…負極導電タブ、10…封口板、11…絶縁部材、12…外装部材、13…負極端子、14…正極端子、200…組電池、1001～1005…二次電池、21…リード（バスバー）、531…容器、532…バイポーラ構造の電極体、533…封口板、534…正極端子、535…負極端子、536…集電体、539…無機固体含有層、540…正極リード、541…負極リード、542…絶縁部材、300…電池パック、100…単位セル、200…組電池、34…プリント配線基板、345…サーミスタ、346…保護回路、350…通電用の外部端子、40…車両本体、300…電池パック、400…車両、41…車両用電源、411…電池管理装置、412…通信バス、300a～c…電池パック、301a～c…組電池監視装置、200a～c…組電池、413…正極端子、414…負極端子、44…インバータ、45…駆動モータ、43…外部端子、42…車両ECU、L1、L2…接続ライン、W…駆動輪。

10

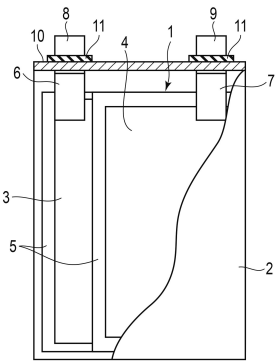
20

30

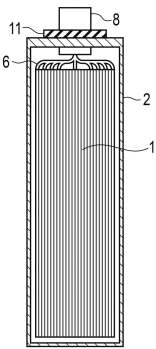
40

50

【図面】
【図 1】



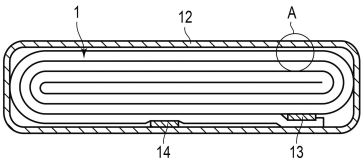
【図 2】



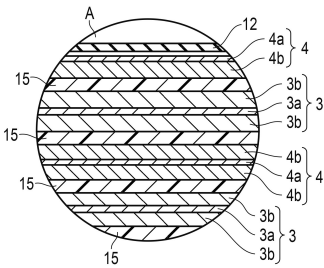
10

20

【図 3】



【図 4】

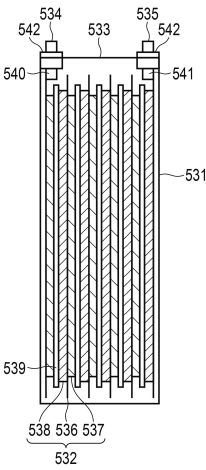


30

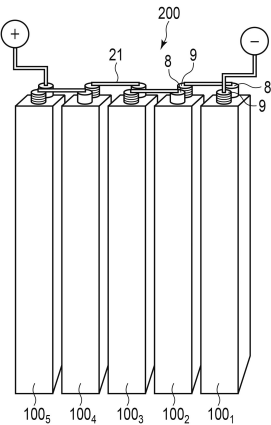
40

50

【図 5】



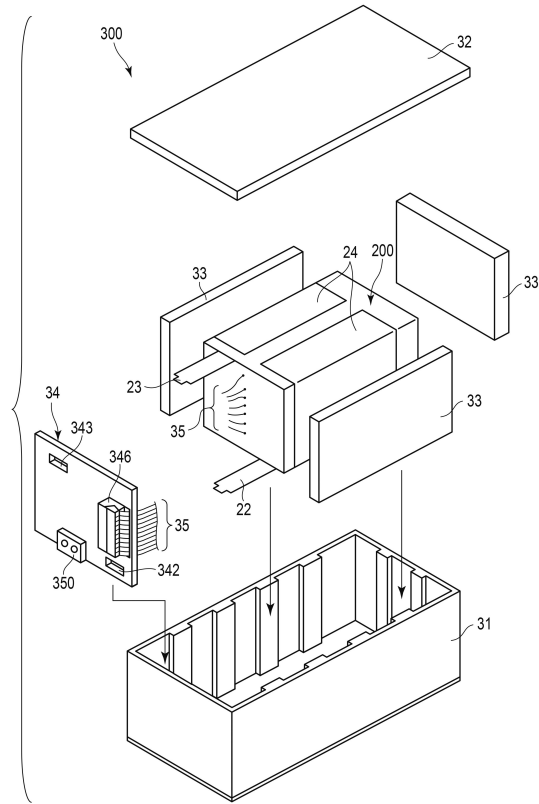
【図 6】



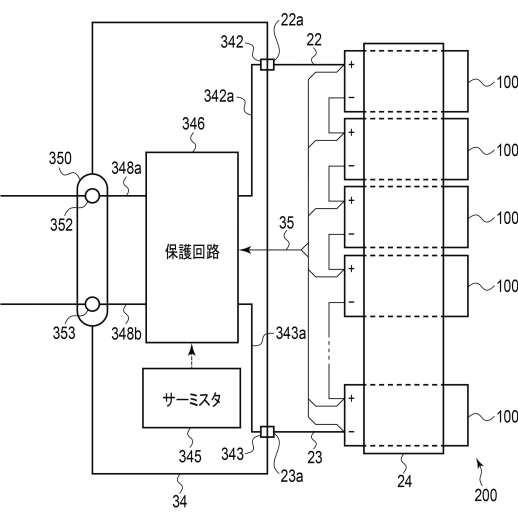
10

20

【図 7】



【図 8】

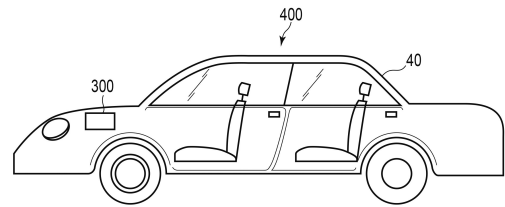


30

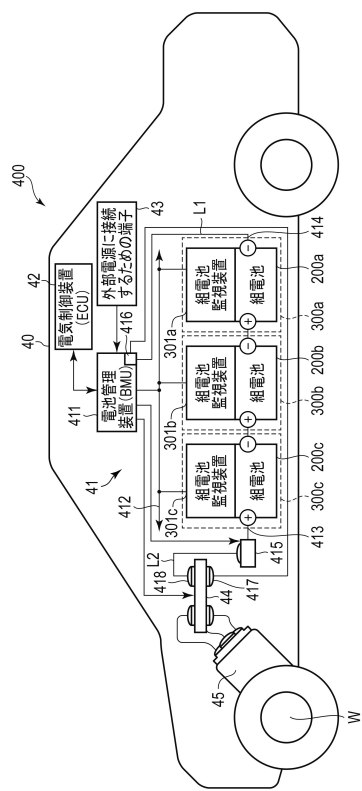
40

50

【図 9】



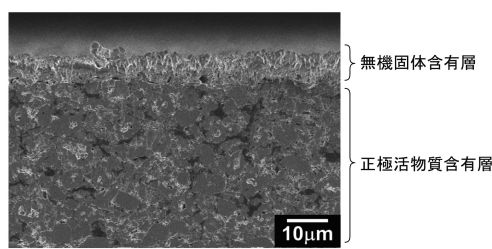
【図 10】



10

20

【図 11】



30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 50/451 (2021.01) H 0 1 M 50/451
- (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 岸 敬
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 吉間 一臣
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
- 審査官 前田 寛之
- (56)参考文献 特開2017-059536 (JP, A)
特開2014-137996 (JP, A)
特開2015-191738 (JP, A)
特開2017-182990 (JP, A)
特開2020-021596 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 - 1 0 / 0 5 6 9
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 - 1 0 / 0 5 2 5
H 0 1 M 4 / 4 8 - 4 / 5 7
H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7