

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6833752号
(P6833752)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月5日(2021.2.5)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	10/36	(2010.01)	HO 1 M	10/36	Z
HO 1 M	4/485	(2010.01)	HO 1 M	4/485	
HO 1 M	4/48	(2010.01)	HO 1 M	4/48	
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	C

請求項の数 12 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2018-56290 (P2018-56290)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成30年3月23日 (2018.3.23)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2019-169355 (P2019-169355A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	令和1年10月3日 (2019.10.3)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	令和1年8月16日 (2019.8.16)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100103034
			弁理士 野河 信久
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100179062
			弁理士 井上 正
		(74) 代理人	100189913
			弁理士 鶴飼 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池、電池パック、車両及び定置用電源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含み、
前記チタン酸化物粒子の表面の一部は、Siに直接結合したアルキル基を有するシラン化合物により被覆されており、

赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有しており、

前記第1ピーク P_A の強度 I_A に対する前記第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は $4 \sim 10$ の範囲内にある二次電池。

10

【請求項2】

前記アルキル基は、炭素原子及び水素原子のみからなるか、又は、炭素原子、水素原子及び第17族元素から選択される少なくとも一種の原子からなる請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記第17族元素から選択される少なくとも一種の原子は、フッ素原子である請求項2に記載の二次電池。

【請求項4】

前記アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシ

20

ル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、及び、3,3,3-トリフルオロプロピル基からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~3の何れか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記アルキル基は、炭素数が1~10の炭化水素である請求項1に記載の二次電池。

【請求項6】

前記チタン酸化物粒子は、二酸化チタン、リチウムチタン複合酸化物、ナトリウムチタン複合酸化物、アルミニウムチタン複合酸化物及びニオブチタン複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む請求項1~5の何れか1項に記載の二次電池。

【請求項7】

前記チタン酸化物粒子は前記二酸化チタンを含む請求項6に記載の二次電池。

【請求項8】

請求項1~7の何れか1項に記載の二次電池を具備した電池パック。

【請求項9】

通電用の外部端子と、保護回路とを更に含む請求項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。

【請求項12】

請求項8~10の何れか1項に記載の電池パックを具備する定置用電源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、二次電池、電池パック、車両及び定置用電源に関する。

【背景技術】

【0002】

負極活物質として炭素材料又はリチウムチタン酸化物を、正極活物質としてニッケル、コバルト及びマンガン等を含む層状酸化物を用いた非水電解質電池、特にリチウム二次電池が、幅広い分野における電源として既に実用化されている。このような非水電解質電池の形態は、各種電子機器用などの小型の物から、電気自動車用などの大型の物まで多岐にわたる。これらリチウム二次電池の電解液には、ニッケル水素電池又は鉛蓄電池と異なり、エチレンカーボネートやメチルエチルカーボネートなどが混合された非水系の有機溶媒が用いられている。これらの溶媒を用いた電解液は、水溶液電解液よりも耐酸化性および耐還元性が高く、溶媒の電気分解が起こりにくい。そのため、非水系のリチウム二次電池では、2V~4.5Vの高い起電力を実現することができる。

【0003】

一方で、有機溶媒の多くは可燃性物質であるため、有機溶媒を用いた二次電池の安全性は、水溶液を用いた二次電池に比べて原理的に劣りやすい。有機溶媒を含む電解液を用いたリチウム二次電池の安全性を向上させるために種々の対策がなされているものの、必ずしも十分とはいえない。また、非水系のリチウム二次電池は、製造工程において、ドライ環境が必要になるため、製造コストが必然的に高くなる。そのほか、有機溶媒を含む電解液は導電性が劣るので、非水系のリチウム二次電池の内部抵抗が高くなりやすい。このような課題は、電池安全性及び電池コストが重要視される電気自動車又はハイブリッド電気自動車、更には電力貯蔵向けの大型蓄電池用途においては、大きな欠点となっている。

【0004】

これらの課題を解決するために、電解液の水溶液化の検討がなされている。水系電解液では、電池の充放電を実施する電位範囲を、溶媒として含まれている水の電気分解反応が起こらない電位範囲に留める必要がある。例えば、正極活物質としてリチウムマンガ

10

20

30

40

50

化物及び負極活物質としてリチウムバナジウム酸化物を用いることで、水の電気分解を回避できる。これらの組み合わせでは、1 ~ 1.5 V 程度の起電力が得られるものの、電池として十分なエネルギー密度は得られにくい。

【0005】

正極活物質にリチウムマンガン酸化物、負極活物質として LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などといったリチウムチタン酸化物を用いると、理論的には 2.6 ~ 2.7 V 程度の起電力が得られ、エネルギー密度の観点からも魅力的な電池になりうる。このような正負極材料の組み合わせを採用した非水系のリチウム二次電池では優れた寿命性能が得られ、このような電池は既に実用化されている。しかしながら、水系電解液においては、リチウムチタン酸化物のリチウム挿入脱離の電位は、リチウム電位基準にて約 1.5 V (vs. Li / Li^+) であるため、水の電気分解が起こりやすい。特に負極においても、負極集電体、又は負極と電氣的に接続されている金属製の外装缶の表面での電気分解による水素発生が激しく、その影響で集電体から活物質が容易に剥離し得る。そのため、このような電池では動作が安定せず、満足な充放電が不可能であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-324551号公報

【特許文献2】特許4826199号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされ、充放電特性及びサイクル寿命特性に優れた二次電池、この二次電池を具備した電池パック、並びにこの電池パックを具備した車両及び定置用電源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】

【0008】

第1の実施形態によると、二次電池が提供される。この二次電池は、正極と、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含む。チタン酸化物粒子の表面の一部は、Siに直接結合したアルキル基を有するシランにより被覆されている。赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有している。第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は 4 ~ 10 の範囲内にある。

30

【0009】

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。

【0010】

第3の実施形態によると、車両が提供される。この車両は、第2の実施形態に係る電池パックを含む。

40

【0011】

第4の実施形態によると、定置用電源が提供される。この定置用電源は、第2の実施形態に係る電池パックを含む。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】第1の実施形態に係る二次電池の一例を概略的に示す断面図。

【図2】図1に示す二次電池のA部を拡大した断面図。

【図3】第1の実施形態に係る二次電池の他の例を模式的に示す部分切欠斜視図。

【図4】図3に示す二次電池のB部を拡大した断面図。

50

【図5】第1の実施形態に係る組電池の一例を概略的に示す斜視図。

【図6】第2の実施形態に係る電池パックの一例を概略的に示す斜視図。

【図7】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。

【図8】第2の実施形態に係る電池パックの使用例として、第3の実施形態に係る車両への適用例を概略的に示す断面図。

【図9】第2の実施形態に係る電池パックの使用例として、第4の実施形態に係る定置用電源への適用例を示す概略図。

【図10】実施例に係る表面処理活物質1の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図11】比較例に係る未処理活物質の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図12】表面処理活物質1と未処理活物質との差スペクトルを示す図。

10

【図13】実施例1及び比較例1に係るサイクリックボルタモグラムを示すグラフ。

【図14】実施例に係る表面処理活物質2の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図15】表面処理活物質2と未処理活物質との差スペクトルを示す図。

【図16】実施例2及び比較例2に係る放電容量測定の結果を示すグラフ。

【図17】実施例2及び比較例2に係る充放電効率測定の結果を示すグラフ。

【図18】実施例3及び比較例4に係るサイクリックボルタモグラムを示すグラフ。

【図19】比較例に係る表面処理活物質3の赤外吸収スペクトルを示す図。

【図20】表面処理活物質3と未処理活物質との差スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

20

以下、実施の形態について適宜図面を参照して説明する。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。

【0014】

(第1の実施形態)

第1の実施形態によると、二次電池が提供される。この二次電池は、正極と、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含む。チタン酸化物粒子の表面の一部は、アルキル系シラン化合物により被覆されている。赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有している。第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は $4 \sim 10$ の範囲内にある。

30

【0015】

水系電解質を使用した二次電池において、シランカップリング剤(シラン化合物)を活物質表面へ結合させて、活物質の表面を疎水性にすることが可能であることが知られている。シランカップリング剤として、アルキル基などの疎水性の置換基を有するカップリング剤を使用することにより、水系電解質を使用した二次電池において、負極活物質表面へ水分子が接近するのを抑制することができる。その結果、負極上における水の電気分解を抑制することができ、充放電効率及びサイクル寿命特性を高めることができる。

40

【0016】

しかしながら、シランカップリング反応を実施した後に、活物質の表面上には未反応のシランカップリング剤、及び/又はシランカップリング剤同士で縮合した反応物が残留することがある。活物質表面上にこうした残留物が存在すると、過剰に活物質表面が覆われるため、水系電解質と活物質との親和性が低下して、十分な電池特性が得られない。或いは、上記の残留物が、電池動作中に次第に活物質表面から遊離して、電池の動作を妨害するなどの望ましくない事態を招く可能性がある。

【0017】

50

本実施形態に係る二次電池は、負極活物質であるチタン酸化物粒子の表面の一部がアルキル系シラン化合物により被覆されており、このチタン酸化物粒子は、赤外分光法 (Infrared Spectroscopy: IR) により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有している。また、第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は $4 \sim 10$ の範囲内にある。赤外分光法による分析方法は後述する。

【0018】

第1ピーク P_A は、チタン酸化物粒子の表面に存在する水酸基の O - H 伸縮振動に由来するピークである。第2ピーク P_B は、チタン酸化物粒子が有する Ti - O 伸縮振動に由来するピークである。第3ピーク P_C は、アルキル系シランカップリング剤が含んでいるアルキル基の C - H 伸縮振動に由来するピークである。チタン酸化物粒子の表面の一部が、アルキル系シラン化合物で被覆されることにより、第3ピーク P_C が現れる。従って、第3ピーク P_C が現れる場合、活物質表面の少なくとも一部が疎水性であると言える。ここで、第3のピーク P_C とは、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在するピーク群のことを指す。第3のピーク P_C は、例えば第1ピーク P_A に対する強度比が 0.5 以上のピークが、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に少なくとも3本現れる場合に存在する。

【0019】

赤外吸収スペクトルにおいて、第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A が $4 \sim 10$ の範囲内にあるチタン酸化物粒子は、シラン化合物による被覆量が適切な範囲内にある。この結果、負極活物質への水分子の接近が抑制されて、水の電気分解を抑制することができると共に、負極活物質と水系電解質との親和性も良好である。つまり、負極への水系電解質の浸透性と撥水性とを両立することができる。従って、実施形態に係る二次電池は、充放電特性及びサイクル寿命特性に優れる。

【0020】

アルキル系シランカップリング剤がチタン酸化物粒子の表面へ結合する際、チタン酸化物粒子の表面に存在する水酸基がシリル化される。チタン酸化物粒子の表面へのアルキル系シラン化合物による被覆量が過度に多いと、チタン酸化物粒子の表面に存在する水酸基に由来する第1ピーク P_A の強度 I_A が小さくなるため、比 I_B / I_A が 10 を超える。或いは、上述したように、負極活物質の表面上に未反応のシランカップリング剤、及び/又はシランカップリング剤同士で縮合した反応物が過剰に残留した場合にも、第1ピーク P_A の強度 I_A が小さくなるため、比 I_B / I_A は 10 を超える。

【0021】

第2ピーク P_B の強度 I_B は、チタン酸化物粒子の表面がアルキル系シラン化合物により被覆されることにより大きくなる。

【0022】

一方、アルキル系シラン化合物によるチタン酸化物粒子の表面の被覆が不十分であると、第1ピーク P_A の強度 I_A が大きいため、比 I_B / I_A が 4 未満となる。

【0023】

アルキル系シラン化合物によるチタン酸化物表面の被覆率(質量)は、活物質の全質量に対して、例えば 0.5 質量% ~ 1.0 質量% の範囲内にある。被覆率が低すぎると、強度 I_A が大きくなるため比 I_B / I_A が小さくなり、水の電気分解を十分に抑制できない可能性がある。被覆率が高すぎると、強度 I_A が小さくなるため比 I_B / I_A が大きくなり、負極活物質と水系電解質との親和性が低下する可能性がある。親和性が低下すると、活物質及び電解質の間での電荷担体の拡散抵抗が高まることにより充放電特性が低下する。アルキル系シラン化合物によるチタン酸化物表面の被覆率が上記範囲内にある場合、負極活物質への水分子の接近が抑制されて、水の電気分解を抑制することができると共に、負極活物質と水系電解質との親和性も良好である。

10

20

30

40

50

【0024】

アルキル系シラン化合物は、疎水基を含んでいる。疎水基は、例えばアルキル基である。アルキル基は、例えば炭素数が1～10の炭化水素である。アルキル基は、直鎖状でもよく、枝分かれています。アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基からなる群より選択される少なくとも1つである。アルキル基が含む水素原子のうちの一部は、フッ素などの第17族元素で置換されていてもよい。疎水基が含む水素原子の数に対して、置換されてもよい水素原子の数の割合は、例えば10%～100%の範囲内にある。疎水基は、トリフルオロプロピル基であってもよい。

【0025】

アルキル系シランカップリング剤は、例えば、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリメトキシ(3,3-トリフルオロプロピル)シラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシランからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。これらの中でも、メチル基、エチル基又はプロピル基を含むシランカップリング剤は、加水分解しやすく、最小被覆面積も大きいことから好ましい。

【0026】

チタン酸化物粒子は、赤外吸収スペクトルにおいて 3200 cm^{-1} ～ 3600 cm^{-1} の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 及び 565 cm^{-1} ～ 570 cm^{-1} の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B を有しているものであれば特に限定されない。上述したように、第1ピーク P_A は、チタン酸化物粒子の表面に存在する水酸基のO-H伸縮振動に由来するピークである。第2ピーク P_B は、チタン酸化物粒子が有するTi-O伸縮振動に由来するピークである。

【0027】

チタン酸化物粒子のLi吸蔵電位は、例えば、 $1\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上 $3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下である。チタン酸化物粒子のLi吸蔵電位は、好ましくは、 $1.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上 $2.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下である。負極活物質は、これらチタン酸化物粒子を1種、又は2種以上含むことができる。

【0028】

チタン酸化物粒子の例は、二酸化チタン、リチウムチタン複合酸化物、ナトリウムチタン複合酸化物、アルミニウムチタン複合酸化物及びニオブチタン複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

【0029】

二酸化チタンは、例えば、単斜晶構造のチタン酸化物、ルチル構造のチタン酸化物、アナターゼ構造のチタン酸化物を含む。各結晶構造のチタン酸化物は、充電前の組成を TiO_2 、充電後の組成を Li_xTiO_2 (x は $0 < x < 1$)で表すことができる。また、単斜晶構造のチタン酸化物の充電前構造を $\text{TiO}_2(B)$ と表すことができる。

【0030】

リチウムチタン酸化物は、例えば、スピネル構造のリチウムチタン酸化物(例えば一般式 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (x は $-1 < x < 3$))、ラムスデライト構造のリチウムチタン酸化物(例えば、 $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($-1 < x < 3$))、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1.1+x}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1.07+x}\text{Ti}_{1.86}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)、 Li_xTiO_2 ($0 < x < 1$)などを含む。また、リチウムチタン酸化物は、異種元素が導入されているリチウムチタン複合酸化物であってもよい。

【0031】

ナトリウムチタン複合酸化物としては、例えば直方晶型(orthorhombic)チタン含有複合酸化物を挙げることができる。直方晶型(orthorhombic)チタン含有複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_{2+a}\text{M(I)}_{2-b}\text{Ti}_{6-c}\text{M(II)}_d\text{O}_{14+}$ で表される化合物を含む。ここで、M(I)は、Sr, Ba, Ca, Mg, Na, Cs, Rb及びKからなる群より選択される少なくとも1つである。M(II)はZr, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, Y, Fe, Co, Cr

10

20

30

40

50

、Mn、Ni、及びAlからなる群より選択される少なくとも1つである。組成式中のそれぞれの添字は、 $0 < a < 6$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 6$ 、 $0 < d < 6$ 、 $-0.5 < e < 0.5$ である。直方晶型チタン含有複合酸化物の具体例として、 $Li_{2+a}Na_2Ti_6O_{14}$ ($0 < a < 6$)が挙げられる。

【0032】

アルミニウムチタン複合酸化物としては、例えば $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ を挙げるができる。

【0033】

ニオブチタン複合酸化物は、例えば、 $Li_aTiM_bNb_{2 \pm}O_{7 \pm}$ ($0 < a < 5$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < d < 0.3$ 、MはFe、V、Mo及びTaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素)で表されるものを含む。

10

【0034】

チタン酸化物は、好ましくは二酸化チタンを含む。チタン酸化物が二酸化チタンを含んでいると、表面水酸基濃度が高いため、シランカップリング剤による表面改質が、比較的容易である。チタン酸化物は、二酸化チタンであってもよい。二酸化チタン粒子の平均一次粒子径は、例えば20nm~1μmの範囲内にある。

【0035】

チタン酸化物粒子は、単独の一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、あるいは、単独の一次粒子と二次粒子の混合物であり得る。粒子の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、楕円形状、扁平形状、繊維状等にすることができる。

20

【0036】

<シランカップリングによる表面処理の方法>

まず、表面処理剤(アルキル系シランカップリング剤)と加水分解溶媒としての有機溶媒とを混合し、十分に攪拌して表面処理剤を含む溶液を得る。有機溶媒としては、例えばアルコールを使用することができる。次に、有機溶媒にチタン酸化物粒子を分散させた分散溶液を得る。この分散溶液に、上記で作製した表面処理剤を含む溶液を添加して、60~80の温度で1時間~3時間に亘り攪拌しながら加熱する。反応後の混合物を室温まで冷却し、ろ過により固形分を分取する。

【0037】

得られた固体に対して、更に洗浄を実施する。洗浄は、例えば、有機溶媒中において得られた固体を攪拌することで行うことができる。有機溶媒としては、例えばアルコールを使用することができる。攪拌は、例えば室温で0.5時間~1時間に亘り行う。その後、溶媒を留去することにより、表面の一部がアルキル系シランカップリング剤により被覆されたチタン酸化物粒子を得ることができる。

30

【0038】

このように、洗浄工程を含むシランカップリングにより製造されたチタン酸化物粒子は、上述したように赤外吸収スペクトルにおいて特定のピーク強度比を有している。即ち、このチタン酸化物は、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有しており、第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B/I_A は4~10の範囲内にある。

40

【0039】

<赤外分光法(Infrared Spectroscopy: IR)>

活物質が電池に組み込まれている場合、例えば以下のようにして取り出すことができる。まず、電池を放電状態にする。例えば、電池を25環境において0.1C電流で定格終止電圧まで放電させることで、電池を放電状態にすることができる。次に、放電状態の電池を解体し、電極(例えば負極)を取り出す。取り出した電極を例えば純水で洗浄する。

【0040】

50

電極から活物質を抽出して、測定試料とする。例えば、活物質含有層を集電体から剥がし取り、活物質含有層が含む高分子材料及び導電剤などを除去することによって、電極から活物質を抽出することができる。この抽出処理としては、例えば、ソックスレー抽出法を挙げることができる。ソックスレー抽出法により高分子材料を除去し、活物質粒子とカーボン材料などの導電剤とを抽出することができる。ソックスレー抽出法の溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン(NMP)を用いることができる。ソックスレー抽出法により得られた活物質粒子及び導電剤の混合物を遠心分離器にかけて、導電剤を除去することにより、活物質粒子のみを分離することができる。

【0041】

赤外分光法は、ジャスコエンジニアリング製Tablet Master又はこれと同等の機能を有する装置を用い、KBr錠剤法により実施できる。Clear Disk形成器にClear Diskを置き、中央部分にミニKBrプレートを置く。このKBrプレート上に、測定対象の試料を適量乗せ、その上から別のミニKBrプレートを置く。これをプレス器でプレスすることにより、測定試料がKBr中に分散した測定用試料が得られる。これを赤外吸収スペクトルメーターの測定用ホルダーに設置し、透過モードでスペクトルを測定する。こうして、測定対象試料の赤外吸収スペクトルを得ることができる。

【0042】

得られたスペクトルのベースラインに傾きがある場合は、解析ソフトのデータ処理機能により、ベースライン補正を行う。解析ソフトとしては、日本分光製、Spectra Manager Version 2を用いることができる。データ処理メニューの補正の項目からベースライン補正を選択し、スペクトルの両端を直線で結ぶ直線近似により補正を行う。

【0043】

<アルキル系シランカップリング剤の同定>

上述の手順で得られた赤外吸収スペクトルから、チタン酸化物表面の一部を被覆しているアルキル系シラン化合物の種類を同定することができる。

【0044】

或いは、下記の条件でEGA-GC/MS(Evolved Gas Analysis-GC/MS)を実施することにより、電極から活物質を抽出することなしに、アルキル系シラン化合物の種類を同定することができる。

【0045】

発生ガス分析条件は以下の通りとする。

EGA 温度：60 (0min) -700 (1min), 20 /min

カラム：不活性化金属キャピラリチューブ(2.5m, 0.15mmid)

GC 注入口温度：300

スプリット比：50:1

GC オープン温度：300

キャリアガス：ヘリウム(0.8ml/min)

質量範囲：m/z 10-700

【0046】

熱脱着(熱抽出)条件は以下の通りとする。

熱脱着温度：60 (0min)-380 (0.1min), 20 /min

カラム：Ultra Alloy-5 (30m, 0.25mm id, 0.25µm filmthickness)

GC 注入口温度：300

スプリット比：50:1

GC オープン温度：35 (3min)- 380 (5min), 15 /min

キャリアガス：ヘリウム(1.0ml/min)

質量範囲：m/z 10-700

【0047】

以下、実施形態に係る二次電池を詳細に説明する。

【0048】

実施形態に係る二次電池は、正極と負極との間に配置されたセパレータを更に具備することができる。正極、負極及びセパレータは、電極群を構成することができる。水系電解質は、電極群に保持され得る。二次電池は、電極群及び水系電解質を収容可能な外装部材を更に具備することができる。

【0049】

また、二次電池は、負極に電氣的に接続された負極端子及び正極に電氣的に接続された正極端子を更に具備することができる。

【0050】

以下、負極、正極、水系電解質、セパレータ、外装部材、負極端子及び正極端子について詳細に説明する。

10

【0051】

(1) 負極

負極は、負極集電体と、負極集電体の片面又は両面に担持され、活物質、導電剤及び結着剤を含む負極活物質含有層とを有する。

【0052】

負極集電体は、アルミニウム箔、又はMg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu及びSiから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箔であることが好ましい。アルミニウム合金箔は、これら元素を1種類のみ含んでいてもよく、2種類以上含んでいてもよい。負極集電体は、多孔体又はメッシュなどの他の形態であってもよい。

20

【0053】

負極活物質含有層は、負極集電体の少なくとも1つの面上に配置されている。例えば、負極集電体上の1つの面に負極活物質含有層が配置されていてもよく、負極集電体上の1つの面とその裏面とに負極活物質含有層が配置されていてもよい。

【0054】

負極活物質としては、上述したチタン酸化物を使用することができる。即ち、アルキル系シランカップリング剤により表面の一部が被覆されたチタン酸化物を使用することができる。負極活物質は、他の活物質を含んでいてもよい。

【0055】

負極活物質は、例えば粒子の形態で負極に含まれている。負極活物質粒子は、単独の一次粒子、一次粒子の凝集体である二次粒子、あるいは、単独の一次粒子と二次粒子の混合物であり得る。粒子の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、楕円形状、扁平形状、繊維状等にすることができる。

30

【0056】

導電剤は、集電性を高め、且つ、活物質と集電体との接触抵抗を抑えるために配合される。導電剤の例には、気相成長カーボン繊維(Vapor Grown Carbon Fiber; VGCF)、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、及び黒鉛のような炭素質物が含まれる。これらの1つを導電剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせる導電剤として用いてもよい。あるいは、導電剤を用いる代わりに、活物質粒子の表面に、炭素コートや電子導電性無機材料コートを施してもよい。

40

【0057】

結着剤は、分散された活物質の間隙を埋め、また、活物質と負極集電体を結着させるために配合される。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoro ethylene; PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride; PVdF)、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物、カルボキシメチルセルロース(carboxymethyl cellulose; CMC)、及びCMCの塩が含まれる。これらの1つを結着剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせる結着剤として用いてもよい。

【0058】

負極活物質含有層中の負極活物質、導電剤及び結着剤の配合割合は、負極活物質が70

50

質量%以上95質量%以下、導電剤が3質量%以上20質量%以下、結着剤が2質量%以上10質量%以下の範囲であることが好ましい。導電剤の配合割合が3質量%以上であると、負極活物質含有層の集電性能を向上させることができる。また、結着剤の配合割合が2質量%以上であると、十分な電極強度が得られ、10質量%以下であると電極の絶縁部を減少させることができる。

【0059】

負極集電体は、負極活物質にアルカリ金属イオンが挿入及び脱離される電位において電気化学的に安定である材料が用いられる。例えば、負極集電体は、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス又はアルミニウム、或いは、Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金から作られることが好ましい。

10

【0060】

負極集電体の厚さは、5 μ m以上20 μ m以下であることが好ましい。このような厚さを有する負極集電体は、負極の強度と軽量化のバランスをとることができる。

【0061】

また、負極集電体は、その表面に負極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、負極集電タブとして働くことができる。

【0062】

負極活物質含有層の密度(集電体を含まず)は、1.8g/cm³以上2.8g/cm³以下であることが好ましい。負極活物質含有層の密度がこの範囲内にある負極は、エネルギー密度と水系電解質の保持性とに優れている。負極活物質含有層の密度は、2.1g/cm³以上2.6g/cm³以下であることがより好ましい。

20

【0063】

負極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、上述のようにシランカップリングされた負極活物質を準備する。この負極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、負極集電体の片面又は両面に塗布する。次いで、塗布したスラリーを乾燥させて、負極活物質含有層と負極集電体との積層体を得る。その後、この積層体にプレスを施す。このようにして、負極を作製する。

【0064】

或いは、負極は、次の方法により作製してもよい。まず、負極活物質、導電剤及び結着剤を混合して、混合物を得る。次いで、この混合物をペレット状に成形する。次いで、これらのペレットを負極集電体上に配置することにより、負極を得ることができる。

30

【0065】

(2) 正極

正極は、正極集電体と、正極活物質含有層とを含むことができる。正極活物質含有層は、正極集電体の片面又は両面に形成され得る。正極活物質含有層は、正極活物質と、任意に導電剤及び結着剤を含むことができる。

【0066】

正極活物質としては、例えば、酸化物又は硫化物を用いることができる。正極は、正極活物質として、1種類の化合物を単独で含んでもよく、或いは2種類以上の化合物を組み合わせて含んでもよい。酸化物及び硫化物の例には、アルカリ金属又はアルカリ金属イオンを挿入及び脱離させることができる化合物を挙げることができる。

40

【0067】

このような化合物としては、例えば、二酸化マンガン(MnO₂)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物(例えばLi_xMn₂O₄又はLi_xMnO₂; 0 < x < 1)、リチウムニッケル複合酸化物(例えばLi_xNiO₂; 0 < x < 1)、リチウムコバルト複合酸化物(例えばLi_xCoO₂; 0 < x < 1)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えばLi_xNi_{1-y}Co_yO₂; 0 < x < 1、0 < y < 1)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えばLi_xMn_yCo_{1-y}O₂; 0 < x < 1、0 < y < 1)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えばLi_xMn_{2-y}Ni_yO₄; 0 < x < 1、0 < y < 2)、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物(例えばLi_x

50

FePO_4 ; $0 < x < 1$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 Li_xCoPO_4 ; $0 < x < 1$)、硫酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、バナジウム酸化物 (例えば V_2O_5)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z < 1$) が含まれる。

【0068】

上記のうち、正極活物質としてより好ましい化合物の例には、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; $0 < x < 1$)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば Li_xNiO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば Li_xCoO_2 ; $0 < x < 1$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、スピネル構造を有するリチウムマンガンニッケル複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、リチウムリン酸鉄 (例えば Li_xFePO_4 ; $0 < x < 1$)、及び、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z < 1$) が含まれる。これらの化合物を正極活物質に用いると、正極電位を高めることができる。

【0069】

電池の電解質として常温溶融塩を用いる場合、リチウムリン酸鉄、 $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($0 < x < 1$)、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、又はこれらの混合物を含む正極活物質を用いることが好ましい。これらの化合物は常温溶融塩との反応性が低いため、サイクル寿命を向上させることができる。常温溶融塩の詳細については、後述する。

【0070】

正極活物質の一次粒径は、 100nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一次粒径が 100nm 以上の正極活物質は、工業生産上の取り扱いが容易である。一次粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の正極活物質は、リチウムイオンの固体内拡散をスムーズに進行させることが可能である。

【0071】

正極活物質の比表面積は、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する正極活物質は、 Li イオンの吸蔵・放出サイトを十分に確保できる。 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有する正極活物質は、工業生産の上で取り扱い易く、かつ良好な充放電サイクル性能を確保できる。

【0072】

結着剤は、分散された正極活物質の間隙を埋め、また、正極活物質と正極集電体とを結着させるために配合される。結着剤の例には、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene; PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride; PVdF)、フッ素系ゴム、ポリアクリル酸化合物、イミド化合物、カルボキシルメチルセルロース (carboxyl methyl cellulose; CMC)、及びCMCの塩が含まれる。これらの1つを結着剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせることで結着剤として用いてもよい。

【0073】

導電剤は、集電性を高め、且つ、正極活物質と正極集電体との接触抵抗を抑えるために配合される。導電剤の例には、気相成長カーボン繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber; VGCF)、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、及び黒鉛のような炭素質物が含まれる。これらの1つを導電剤として用いてもよく、或いは、2つ以上を組み合わせることで導電剤として用いてもよい。また、導電剤を省略することもできる。

【0074】

正極活物質含有層において、正極活物質及び結着剤は、それぞれ、 $80\text{質量}\%$ 以上 $98\text{質量}\%$ 以下、及び $2\text{質量}\%$ 以上 $20\text{質量}\%$ 以下の割合で配合することが好ましい。

【0075】

10

20

30

40

50

結着剤の量を2質量%以上にすることにより、十分な電極強度が得られる。また、結着剤は、絶縁体として機能し得る。そのため、結着剤の量を20質量%以下にすると、電極に含まれる絶縁体の量が減るため、内部抵抗を減少できる。

【0076】

導電剤を加える場合には、正極活物質、結着剤及び導電剤は、それぞれ、77質量%以上95質量%以下、2質量%以上20質量%以下、及び3質量%以上15質量%以下の割合で配合することが好ましい。

【0077】

導電剤の量を3質量%以上にすることにより、上述した効果を発揮することができる。また、導電剤の量を15質量%以下にすることにより、電解質と接触する導電剤の割合を低くすることができる。この割合が低いと、高温保存下において、電解質の分解を低減することができる。

10

【0078】

正極集電体は、チタン、アルミニウム、又は、Mg、Ti、Zn、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu及びSiから選択される一以上の元素を含むアルミニウム合金であることが好ましい。

【0079】

正極集電体の厚さは、5 μ m以上20 μ m以下であることが好ましく、15 μ m以下であることがより好ましい。

【0080】

20

また、正極集電体は、その表面に正極活物質含有層が形成されていない部分を含むことができる。この部分は、正極集電タブとして働くことができる。

【0081】

正極は、例えば次の方法により作製することができる。まず、正極活物質、導電剤及び結着剤を溶媒に懸濁してスラリーを調製する。このスラリーを、正極集電体の片面又は両面に塗布する。次いで、塗布したスラリーを乾燥させて、正極活物質含有層と正極集電体との積層体を得る。その後、この積層体にプレスを施す。このようにして、正極を作製する。

【0082】

(3)水系電解質

30

水系電解質は、水系溶媒と電解質塩とを含む。水系溶媒としては、水を含む溶液を用いることができる。水を含む溶液とは、純水であってもよく、水と水以外の物質との混合溶液又は混合溶媒であってもよい。

【0083】

水系電解質は、例えば、電解質塩を水系溶媒に溶解することにより調製される水溶液である。水系電解質は、この水溶液に高分子材料を複合化したゲル状の水系電解質であってもよい。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。

【0084】

上記水溶液は、溶質である電解質塩1molに対し、水溶媒量を1mol以上含むことが好ましい。電解質塩1molに対し、水溶媒量が3.5mol以上であることがより好ましい。

40

【0085】

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

【0086】

50

リチウム塩の例は、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiOH 、 Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI : リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI : リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド)、及び $\text{LiB}[(\text{OCO})_2]_2$ (LiBOB : リチウムビスオキサレートボラート)などを含む。使用するリチウム塩の種類は、1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

【0087】

ナトリウム塩の例は、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaOH 、 NaNO_3 、 NaTFSA (ナトリウムトリフルオロメタンスルホニルアミド)、 NaClO_4 (過塩素酸ナトリウム)、クエン酸 Na 、酢酸 Na 、アスコルビン酸 Na 及びグルコン酸 Na などを含む。使用するナトリウム塩の種類は、1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

10

【0088】

アルミニウム塩の例は、 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含む。使用するアルミニウム塩の種類は、1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

【0089】

水系電解質のpHは適宜変更することが可能であるが、水素過電圧を高める観点から、アルカリ側であることが好ましいと考えられる。pHがアルカリ側であると、水素の発生をより抑制することができる。水溶液のpHをアルカリ側に調整する方法としては、例えば LiOH を添加することが挙げられる。但し、pHが12を超える場合は、集電体の腐食が進行するため好ましくない。水溶液のpHは、好ましくは2~11の範囲内にあり、より好ましくは3~9の範囲内にある。

20

【0090】

(4) セパレータ

セパレータは、例えば、ポリエチレン (polyethylene; PE)、ポリプロピレン (polypropylene; PP)、セルロース、若しくはポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride; PVDF)を含む多孔質フィルム、又は合成樹脂製不織布から形成される。

【0091】

セパレータは、例えば粒子形状の固体電解質であってもよい。この場合、セパレータは高分子材料を更に含んでもよい。高分子材料の例は、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアミン系、ポリエチレン系、シリコン系及びポリスルフィド系を含む。

30

【0092】

固体電解質は、例えば、硫化物系の $\text{Li}_2\text{SeP}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、ペロブスカイト型構造を有する無機化合物、 LiSICON 型構造を有する無機化合物、 NASICON 型骨格を有する無機化合物 (例えば、後述するLATP)、アモルファス状のLIPON、及びガーネット型構造を有する無機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

【0093】

固体電解質は、好ましくは、 NASICON 型骨格を有するLATP ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) ($0.1 < x < 0.4$)、アモルファス状のLIPON ($\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$)、ガーネット型の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)などの酸化物である。

40

【0094】

セパレータは、厚さが $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下、密度が $0.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。この範囲であると、機械的強度と電池抵抗の軽減のバランスを取ることができ、高出力で内部短絡が抑制された二次電池を提供することができる。

【0095】

(5) 外装部材

正極、負極及び水系電解質が収容される外装部材としては、金属製容器、ラミネートフィルム製容器、ポリエチレン又はポリプロピレンなどからなる樹脂製容器を使用すること

50

ができる。

【0096】

金属製容器としては、ニッケル、鉄、ステンレスなどからなる金属缶で角形、円筒形の形状のものが使用できる。

【0097】

樹脂製容器及び金属製容器のそれぞれの板厚は、0.05mm以上1mm以下の範囲内にあることが好ましい。板厚は、より好ましくは0.5mm以下であり、更に好ましくは0.3mm以下である。

【0098】

ラミネートフィルムとしては、例えば、金属層を樹脂層で被覆した多層フィルムなどを挙げることができる。金属層の例に、ステンレス箔、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔が含まれる。樹脂層には、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート(PET)などの高分子を用いることができる。ラミネートフィルムの厚さは、0.01mm以上0.5mm以下の範囲内にあることが好ましい。ラミネートフィルムの厚さは、より好ましくは0.2mm以下である。

10

【0099】

本実施形態に係る二次電池は、角形、円筒形、扁平型、薄型、コイン型等の様々な形態で使用され得る。

【0100】

(6) 負極端子

負極端子は、キャリアイオンの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されることができる。具体的には、負極端子の材料としては、亜鉛、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、亜鉛又は亜鉛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。

20

【0101】

(7) 正極端子

正極端子の材料としては、チタン、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。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、正極端子は、リチウムの酸化還元電位に対し3V以上4.5V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。

30

【0102】

以下、実施形態に係る二次電池を、図面を参照しながらより具体的に説明する。

【0103】

図1は、実施形態に係る角型二次電池の一例を概略的に示す断面図である。図2は、図1に示す角型二次電池のII-II線に沿った断面図である。

40

【0104】

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、例えば複数の正極5と負極3とセパレータ4とを、正極5、セパレータ4、負極3、セパレータ4の順で積層させた構造を有する。或いは、電極群1は、正極5と負極3とをその間にセパレータ4を介在させて扁平形状となるように渦巻き状に捲回した構造を有することもできる。電極群1を何れの構造とした場合も、電極と金属製容器2との接触を避けるために、電極群1の最外層にセパレータ4が配置される構造とすることが望ましい。電極群1は、電解質(図示しない)を保持している。

【0105】

50

図 2 に示すように、電極群 1 の端面に位置する負極 3 の端部の複数個所それぞれに帯状の負極タブ 1 7 が電氣的に接続されている。また、図示してないが、この端面に位置する正極 5 の端部の複数個所それぞれに帯状の正極タブ 1 6 が電氣的に接続されている。この複数ある負極タブ 1 7 は、一つに束ねられた状態で負極リード 2 3 と電氣的に接続されている。負極タブ 1 7 (負極内部端子) と負極リード 2 3 (負極外部端子) とは負極端子を構成する。また、正極タブ 1 6 は、一つに束ねられた状態で正極リード 2 2 と接続されている。正極タブ 1 6 (正極内部端子) と正極リード 2 2 (正極外部端子) とは正極端子を構成する。

【 0 1 0 6 】

金属製の封口板 1 0 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。正極リード 2 2 及び負極リード 2 3 は、それぞれ、封口板 1 0 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 1 0 の各取出穴の内周面には、正極リード 2 2 及び負極リード 2 3 との接触による短絡を回避するために、それぞれ正極ガスケット 1 8 及び負極ガスケット 1 9 が配置されている。正極ガスケット 1 8 及び負極ガスケット 1 9 を配置することで、角型二次電池の気密性を維持できる。

10

【 0 1 0 7 】

封口板 1 0 には制御弁 1 1 (安全弁) が配置されている。水系溶媒の電気分解により発生したガスに起因して電池セルにおける内圧が高まった場合には、制御弁 1 1 から発生ガスを外部へと放散できる。制御弁 1 1 としては、例えば内圧が設定値よりも高くなった場合に作動し、内圧が低下すると封止栓として機能する復帰式のものを使用することができる。或いは、一度作動すると封止栓としての機能が回復しない非復帰式の制御弁を使用してもよい。図 2 では、制御弁 1 1 が封口板 1 0 の中央に配置されているが、制御弁 1 1 の位置は封口板 1 0 の端部であってもよい。制御弁 1 1 は省略してもよい。

20

【 0 1 0 8 】

また、封口板 1 0 には注液口 1 2 が設けられている。電解質は、この注液口 1 2 を介して注液され得る。注液口 1 2 は、電解質が注液された後、封止栓 1 3 により塞がれている。注液口 1 2 及び封止栓 1 3 は省略してもよい。

【 0 1 0 9 】

実施形態に係る二次電池は、図 1 及び図 2 に示す構成の二次電池に限らず、例えば図 3 及び図 4 に示す構成の電池であってもよい。

30

【 0 1 1 0 】

図 3 は、実施形態に係る二次電池の他の例を模式的に示す部分切欠斜視図である。図 4 は、図 3 に示す二次電池の B 部を拡大した断面図である。

【 0 1 1 1 】

図 3 及び図 4 に示す二次電池 1 0 0 は、図 3 及び図 4 に示す電極群 1 と、図 3 に示す外装部材 2 と、図示しない水系電解質とを具備する。電極群 1 及び水系電解質は、外装部材 2 内に収納されている。水系電解質は、電極群 1 に保持されている。

【 0 1 1 2 】

外装部材 2 は、2 つの樹脂層とこれらに介在した金属層とを含むラミネートフィルムからなる。

40

【 0 1 1 3 】

図 4 に示す電極群 1 は、積層型の電極群である。積層型の電極群 1 は、負極 3 と正極 5 とをその間にセパレータ 4 を介在させながら交互に積層した構造を有している。

【 0 1 1 4 】

電極群 1 は、複数の負極 3 を含んでいる。複数の負極 3 は、それぞれが、負極集電体 3 a と、負極集電体 3 a の両面に担持された負極活物質含有層 3 b とを備えている。また、電極群 1 は、複数の正極 5 を含んでいる。複数の正極 5 は、それぞれが、正極集電体 5 a と、正極集電体 5 a の両面に担持された正極活物質含有層 5 b とを備えている。

【 0 1 1 5 】

各負極 3 の負極集電体 3 a は、その一辺において、いずれの表面にも負極活物質含有層

50

3 b が担持されていない部分 3 c を含む。この部分 3 c は、負極集電タブとして働く。図 4 に示すように、負極集電タブとして働く部分 3 c は、正極 5 と重なっていない。また、複数の負極集電タブ（部分 3 c）は、帯状の負極端子 6 に電氣的に接続されている。帯状の負極端子 6 の先端は、外装部材 2 の外部に引き出されている。

【 0 1 1 6 】

また、図示しないが、各正極 5 の正極集電体 5 a は、その一辺において、いずれの表面にも正極活物質含有層 5 b が担持されていない部分を含む。この部分は、正極集電タブとして働く。正極集電タブは、負極集電タブ（部分 3 c）と同様に、負極 3 と重なっていない。また、正極集電タブは、負極集電タブ（部分 3 c）に対し電極群 1 の反対側に位置する。正極集電タブは、帯状の正極端子 7 に電氣的に接続されている。帯状の正極端子 7 の先端は、負極端子 6 とは反対側に位置し、外装部材 2 の外部に引き出されている。

10

【 0 1 1 7 】

実施形態に係る二次電池は、組電池を構成していてもよい。組電池は、本実施形態に係る二次電池を複数個具備している。

【 0 1 1 8 】

実施形態に係る組電池において、各単電池は、電氣的に直列若しくは並列に接続して配置してもよく、又は直列接続及び並列接続を組み合わせて配置してもよい。

【 0 1 1 9 】

実施形態に係る組電池の一例について、図面を参照しながら説明する。

【 0 1 2 0 】

図 5 は、実施形態に係る組電池の一例を概略的に示す斜視図である。図 5 に示す組電池 2 0 0 は、5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e と、4 つのバスバー 2 1 と、正極側リード 2 2 と、負極側リード 2 3 とを具備している。5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e のそれぞれは、実施形態に係る二次電池である。

20

【 0 1 2 1 】

バスバー 2 1 は、例えば、1 つの単電池 1 0 0 a の負極端子 6 と、この単電池 1 0 0 a の隣に位置する単電池 1 0 0 b の正極端子 7 とを接続している。このようにして、5 つの単電池 1 0 0 は、4 つのバスバー 2 1 により直列に接続されている。すなわち、図 5 の組電池 2 0 0 は、5 直列の組電池である。

【 0 1 2 2 】

図 5 に示すように、5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e のうち、左端に位置する単電池 1 0 0 a の正極端子 7 は、外部接続用の正極側リード 2 2 に接続されている。また、5 つの単電池 1 0 0 a ~ 1 0 0 e のうち、右端に位置する単電池 1 0 0 e の負極端子 6 は、外部接続用の負極側リード 2 3 に接続されている。

30

【 0 1 2 3 】

第 1 の実施形態に係る二次電池は、正極と、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含む。チタン酸化物粒子の表面の一部は、アルキル系シラン化合物により被覆されている。赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第 1 ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第 2 ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第 3 ピーク P_C を有している。第 1 ピーク P_A の強度 I_A に対する第 2 ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は $4 \sim 10$ の範囲内にある。それ故、第 1 の実施形態に係る二次電池は、充放電特性及びサイクル寿命特性に優れている。

40

【 0 1 2 4 】

（第 2 の実施形態）

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

【 0 1 2 5 】

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

50

次電池の充放電を制御する機能を有する。或いは、電池パックを電源として使用する装置（例えば、電子機器、自動車等）に含まれる回路を、電池パックの保護回路として使用してもよい。

【0126】

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

10

【0127】

次に、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。

【0128】

図6は、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。

【0129】

図6及び図7に示す電池パック300は、收容容器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。

【0130】

図6に示す收容容器31は、長方形の底面を有する有底角型容器である。收容容器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とを收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、收容容器31を覆うことにより、組電池200等を收容する。收容容器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。

20

【0131】

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。

【0132】

単電池100は、図1及び図2に示す構造を有している。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は、外部に延出した負極端子6及び正極端子7が同じ向きになるように揃えて積層されている。複数の単電池100の各々は、図7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で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。

30

【0133】

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。

40

【0134】

正極側リード22の一端は、単電池100の積層体において、最下層に位置する単電池100の正極端子7に接続されている。負極側リード23の一端は、単電池100の積層体において、最上層に位置する単電池100の負極端子6に接続されている。

【0135】

プリント配線基板34は、收容容器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341と、負極側コネクタ342と、サーミスタ343と、保護回路344と、配線345及び346と、通電用の外部端子347と、プラス側配線348aと、マイナス側配線348bとを備えている。プ

50

プリント配線基板 3 4 の一方の主面は、組電池 2 0 0 において負極端子 6 及び正極端子 7 が延出する面と向き合っている。プリント配線基板 3 4 と組電池 2 0 0 との間には、図示しない絶縁板が介在している。

【 0 1 3 6 】

正極側コネクタ 3 4 1 には、貫通孔が設けられている。この貫通孔に、正極側リード 2 2 の他端が挿入されることにより、正極側コネクタ 3 4 1 と正極側リード 2 2 とは電氣的に接続される。負極側コネクタ 3 4 2 には、貫通孔が設けられている。この貫通孔に、負極側リード 2 3 の他端が挿入されることにより、負極側コネクタ 3 4 2 と負極側リード 2 3 とは電氣的に接続される。

【 0 1 3 7 】

サーミスタ 3 4 3 は、プリント配線基板 3 4 の一方の主面に固定されている。サーミスタ 3 4 3 は、単電池 1 0 0 の各々の温度を検出し、その検出信号を保護回路 3 4 4 に送信する。

【 0 1 3 8 】

通電用の外部端子 3 4 7 は、プリント配線基板 3 4 の他方の主面に固定されている。通電用の外部端子 3 4 7 は、電池パック 3 0 0 の外部に存在する機器と電氣的に接続されている。

【 0 1 3 9 】

保護回路 3 4 4 は、プリント配線基板 3 4 の他方の主面に固定されている。保護回路 3 4 4 は、プラス側配線 3 4 8 a を介して通電用の外部端子 3 4 7 と接続されている。保護回路 3 4 4 は、マイナス側配線 3 4 8 b を介して通電用の外部端子 3 4 7 と接続されている。また、保護回路 3 4 4 は、配線 3 4 5 を介して正極側コネクタ 3 4 1 に電氣的に接続されている。保護回路 3 4 4 は、配線 3 4 6 を介して負極側コネクタ 3 4 2 に電氣的に接続されている。更に、保護回路 3 4 4 は、複数の単電池 1 0 0 の各々と配線 3 5 を介して電氣的に接続されている。

【 0 1 4 0 】

保護シート 3 3 は、收容容器 3 1 の長辺方向の両方の内側面と、組電池 2 0 0 を介してプリント配線基板 3 4 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 3 3 は、例えば、樹脂又はゴムからなる。

【 0 1 4 1 】

保護回路 3 4 4 は、複数の単電池 1 0 0 の充放電を制御する。また、保護回路 3 4 4 は、サーミスタ 3 4 3 から送信される検出信号、又は、個々の単電池 1 0 0 若しくは組電池 2 0 0 から送信される検出信号に基づいて、保護回路 3 4 4 と通電用の外部端子 3 4 7 との電氣的な接続を遮断する。

【 0 1 4 2 】

サーミスタ 3 4 3 から送信される検出信号としては、例えば、単電池 1 0 0 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 1 0 0 若しくは組電池 2 0 0 から送信される検出信号としては、例えば、単電池 1 0 0 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 1 0 0 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 1 0 0 に挿入する。

【 0 1 4 3 】

なお、保護回路 3 4 4 としては、電池パック 3 0 0 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。

【 0 1 4 4 】

また、この電池パック 3 0 0 は、上述したように通電用の外部端子 3 4 7 を備えている。したがって、この電池パック 3 0 0 は、通電用の外部端子 3 4 7 を介して、組電池 2 0 0 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 2 0 0 に入力することができる。言い換えると、電池パック 3 0 0 を電源として使用する際には、組電池 2 0 0 からの電流が、通電用の外部端子 3 4 7 を通して外部機器に供給される。また

10

20

30

40

50

、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347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。

【0145】

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として用いてもよい。

10

【0146】

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。

【0147】

第2の実施形態に係る電池パックは、第1の実施形態に係る二次電池を備えている。それ故、この電池パックは、優れた充放電特性及びサイクル寿命特性を達成できる。

【0148】

(第3の実施形態)

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

20

【0149】

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を含んでいてもよい。

【0150】

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

30

【0151】

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

【0152】

車両は、複数の電池パックを搭載してもよい。この場合、電池パックは、電氣的に直列に接続されてもよく、電氣的に並列に接続されてもよく、直列接続及び並列接続を組み合わせて電氣的に接続されてもよい。

【0153】

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。

40

図8は、実施形態に係る車両の一例を概略的に示す断面図である。

【0154】

図8に示す車両400は、車両本体40と、第2の実施形態に係る電池パック300とを含んでいる。図8に示す例では、車両400は、四輪の自動車である。

【0155】

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。

【0156】

図8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

50

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。

【0157】

第3の実施形態に係る車両は、第2の実施形態に係る電池パックを具備している。それ故、本実施形態によれば、優れた充放電特性及びサイクル寿命特性を達成できる電池パックを搭載した車両を提供することができる。

【0158】

(第4の実施形態)

第4の実施形態によると、定置用電源が提供される。この定置用電源は、第2の実施形態に係る電池パックを具備している。

【0159】

図9は、実施形態に係る組電池及び電池パック300A、300Bの使用例として、定置用電源112及び123への適用例を示す図である。図9に示す一例では、定置用電源112及び123が用いられるシステム110が示される。システム110は、発電所111、定置用電源112、需要家側電力系統113及びエネルギー管理システム(EMS)115を備える。また、システム110には、電力網116及び通信網117が形成され、発電所111、定置用電源112、需要家側電力系統113及びEMS115は、電力網116及び通信網117を介して、接続される。EMS115は、電力網116及び通信網117を活用して、システム110全体を安定化させる制御を行う。

【0160】

発電所111は、火力及び原子力等の燃料源によって、大容量の電力を生成する。発電所111からは、電力網116等を通して電力が供給される。また、定置用電源112には、電池パック300Aが搭載される。電池パック300Aは、発電所111から供給される電力等を蓄電できる。また、定置用電源112は、電池パック300Aに蓄電された電力を、電力網116等を通して供給できる。システム110には、電力変換装置118が設けられる。電力変換装置118は、コンバータ、インバータ及び変圧器等を含む。したがって、電力変換装置118は、直流と交流との間の変換、互いに対して周波数が異なる交流の間の変換、及び、変圧(昇圧及び降圧)等を行うことができる。このため、電力変換装置118は、発電所111からの電力を、電池パック300Aへ蓄電可能な電力に変換できる。

【0161】

需要家側電力系統113には、工場用の電力系統、ビル用の電力系統、及び、家庭用の電力系統等が、含まれる。需要家側電力系統113は、需要家側EMS121、電力変換装置122及び定置用電源123を備える。定置用電源123には、電池パック300Bが搭載される。需要家側EMS121は、需要家側電力系統113を安定化させる制御を行う。

【0162】

需要家側電力系統113には、発電所111からの電力、及び、電池パック300Aからの電力が、電力網116を通して供給される。電池パック300Bは、需要家側電力系統113に供給された電力を蓄電できる。また、電力変換装置122は、電力変換装置118と同様に、コンバータ、インバータ及び変圧器等を含む。したがって、電力変換装置122は、直流と交流との間の変換、互いに対して周波数が異なる交流の間の変換、及び、変圧(昇圧及び降圧)等を行うことができる。このため、電力変換装置122は、需要家側電力系統113に供給された電力を、電池パック300Bへ蓄電可能な電力に変換できる。

【0163】

なお、電池パック300Bに蓄電された電力は、例えば、電気自動車等の車両の充電等に用いることができる。また、システム110には、自然エネルギー源が設けられてもよ

10

20

30

40

50

い。この場合、自然エネルギー源は、風力及び太陽光等の自然エネルギーによって、電力を生成する。そして、発電所 1 1 1 に加えて自然エネルギー源からも、電力網 1 1 6 を通して、電力が供給される。

【 0 1 6 4 】

第 4 の実施形態に係る定置用電源は、第 2 の実施形態に係る電池パックを具備している。それ故、本実施形態によれば、優れた充放電特性及びサイクル寿命特性を達成できる電池パックを具備した定置用電源を提供することができる。

【 0 1 6 5 】

[実施例]

以下に実施例を説明するが、実施形態は、以下に記載される実施例に限定されるものではない。

【 0 1 6 6 】

(実施例 1)

実施例 1 は、負極活物質として以下に記載する「表面処理活物質 1」を使用し、電解液として塩化リチウム水溶液を使用し、サイクリックボルタンメトリーを実施した例である。

【 0 1 6 7 】

< 負極活物質の表面処理 >

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (5 0 m l) に、アルキル系シランカップリング剤として n- プロピルトリメトキシシラン (0 . 9 6 g)、並びに、加水分解溶媒としてエタノール及び水を体積比 9 : 1 で混合した混合物 (3 0 m l) を入れ、室温で 1 . 5 時間に亘り攪拌した。こうしてシランカップリング剤入り溶液を調製した。

【 0 1 6 8 】

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (1 0 0 m l) を別途用意し、これに平均一次粒子径が 2 5 n m の T i O₂ ナノ粒子を 3 g と、エタノールを 1 8 m l 入れて攪拌し、分散液を調製した。使用した T i O₂ ナノ粒子は、アナターゼ構造の二酸化チタンとルチル構造の二酸化チタンとを 8 : 2 の質量比で含む。

【 0 1 6 9 】

この分散液に、先に作成したシランカップリング剤入り溶液を 2 0 m l 入れ、6 0 の温度で 3 . 5 時間に亘り攪拌してシランカップリング反応を生じさせた。反応混合物を室温に戻した後、吸引ろ過により溶媒を除去した。分離した固体を、以下の通り洗浄に供した。磁気攪拌子を付したビーカー (1 0 0 m l) に入れ、エタノール (3 0 m l) を添加し、室温で 0 . 5 時間に亘り攪拌した。吸引ろ過でエタノールを除去し、固形分を分離した。分離した固体から、減圧下で溶媒を留去させることで、表面処理活物質 1 を得た。

【 0 1 7 0 】

< 赤外吸収スペクトル測定 >

赤外吸収スペクトルは、第 1 の実施形態において説明した赤外分光法 (I R) に従って、ジャスコエンジニアリング製 T a b l e t M a s t e r を用い、K B r 錠剤法で測定した。図 1 0 に、表面処理活物質 1 の赤外吸収スペクトルを示す。図 1 0 に示す赤外吸収スペクトルの横軸は波数 (c m⁻¹) であり、縦軸はピーク強度 (A b s) である。一方、図 1 1 には、表面処理前の活物質、即ち T i O₂ ナノ粒子の赤外吸収スペクトルを示す。表面処理を行っていない T i O₂ ナノ粒子の活物質を、本明細書においては「未処理活物質」と表記する。また、図 1 2 は、表面処理活物質 1 のスペクトルから未処理活物質のスペクトルを差し引いた、差スペクトルを示している。

【 0 1 7 1 】

図 1 2 のスペクトルから明らかなように、表面処理活物質 1 は、アルキル系シランカップリング剤に由来する C H 伸縮振動のピーク (第 3 ピーク P_C) が現れた。また、T i O₂ 表面とアルキル系シラン化合物との結合部分に由来する S i - O 伸縮振動のピークが現れた。即ち、表面処理活物質 1 は、シランカップリング反応が生じた結果として得られた活物質粒子であることが分かる。

10

20

30

40

50

【0172】

また、図10に示すように、表面処理活物質1に係る赤外吸収スペクトルには、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A と $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B とが現れた。第2ピーク P_B は 567 cm^{-1} の位置に現れた。第1ピーク P_A のピーク強度 I_A は、 0.03842 であった。第2ピーク P_B のピーク強度 I_B は、 0.1708 であった。従って、表面処理活物質1について、第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は4であった。なお、第1ピーク P_A のピーク強度 I_A 及び第2ピーク P_B のピーク強度 I_B は、図10に示すベースライン50から各ピークトップまでの高さを表している。

10

【0173】

<負極の作製>

プラスチック製軟膏容器に、負極活物質として先に作製した表面処理活物質1を 1.0 g 、導電剤としてグラファイトを 0.1 g 、結着剤(バインダー樹脂)としてPTFEのNMP分散液(固形分40重量%)を 0.25 g 、及び、およびNMP(N-メチル-2-ピロリドン) 2.4 g を入れた。この混合物を、混練機を用いて4分間混合して灰色のスラリーを得た。ギャップ厚が $340\text{ }\mu\text{m}$ のアプリケーターに、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のカプトンテープを貼り付けたものを用いて、このスラリーを、表面を陽極酸化処理したAl板上に塗布した。スラリーが塗布された積層体を、 120°C のホットプレートに載せて溶媒を除去した。その後、この積層体を、小型ロールプレスを用いて、初期荷重 1 kN/cm^2 、挿引速度 0.5 mm/sec で圧延した。得られた負極の目付は 33 g/m^2 であった。

20

【0174】

<サイクリックボルタンメトリー>

作用極として上述の方法で作成した負極、対極として 5 mm の白金線、参照極として飽和カロメル電極を用いて、これらを評価セル(BAS社製プレート電極評価セル)内部に設置した。ここに、電解液として、 9 mol/L の塩化リチウム水溶液を 0.7 mL 添加した。北斗電工社製HSV-100を用い、測定範囲 $-1.0\text{ V} \sim -1.55\text{ V}$ 、挿引速度 2 mV/sec で、サイクリックボルタモグラムを測定した。図13に、実施例1に係るサイクリックボルタモグラムを示す。比較のために、図13には、後述する比較例1に係るサイクリックボルタモグラムも示している。図13のサイクリックボルタモグラムにおいて、横軸は電位(V)(vs.飽和カロメル電極)であり、縦軸は電流値(mA)である。実施例1のリチウム挿入電位は -1.38 V であり、比較例1の -1.42 V と比較して貴である。即ち、実施例1の電極では、比較例1と比較してリチウムの挿入反応が水の電気分解による水素発生よりも有利である。なお、塩化リチウム濃度が高い水溶液を使用した系においては、例えば水の電気分解が $-1.7\text{ V} \sim -1.8\text{ V}$ (vs.飽和カロメル電極)で生じる。従って、実施例1に係る二次電池は、比較例1と比較して充放電特性及びサイクル寿命特性に優れている。

30

【0175】

(実施例2)

実施例2は、負極活物質として以下に記載する「表面処理活物質2」を使用し、電解液として塩化ナトリウム水溶液を使用し、定電流充放電試験を実施した例である。

40

【0176】

<負極活物質の表面処理>

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ(50 mL)に、アルキル系シランカップリング剤としてn-プロピルトリメトキシシラン(0.98 g)、並びに、加水分解溶媒としてエタノール及び水を体積比9:1で混合した混合物(30 mL)を入れ、室温で1.5時間に亘り攪拌した。こうしてシランカップリング剤入り溶液を調製した。

【0177】

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ(100 mL)を別途用意し、これに平均一次粒子径が 25 nm の TiO_2 ナノ粒子を 3 g と、エタノールを 20 mL 入れて攪拌し、分散液

50

を調製した。

【0178】

この分散液に、先に作成したシランカップリング剤入り溶液を20ml入れ、60の温度で2.5時間に亘り攪拌してシランカップリング反応を生じさせた。反応混合物を室温に戻した後、吸引ろ過により溶媒を除去した。分離した固体を、以下の通り洗浄に供した。磁気攪拌子を付したビーカー(100ml)に入れ、エタノール(20ml)を添加し、室温で0.75時間に亘り攪拌した。吸引ろ過でエタノールを除去し、固形分を分離した。分離した固体から、減圧下で溶媒を留去させることで、表面処理活物質2を得た。

【0179】

<赤外吸収スペクトル測定>

赤外吸収スペクトルは、第1の実施形態において説明した赤外分光法(IR)に従って、ジャスコエンジニアリング製TabletMasterを用い、KBr錠剤法で測定した。図14に、表面処理活物質2の赤外吸収スペクトルを示す。また、図15は、表面処理活物質2のスペクトルから、図11に示す未処理活物質のスペクトルを差し引いた、差スペクトルを示している。

【0180】

図15のスペクトルから明らかなように、表面処理活物質2は、アルキル系シランカップリング剤に由来するCH伸縮振動のピーク(第3ピーク P_C)が現れた。また、 TiO_2 表面とアルキル系シラン化合物との結合部分に由来するSi-O伸縮振動のピークが現れた。即ち、表面処理活物質2は、シランカップリング反応が生じた結果として得られた活物質粒子であることが分かる。

【0181】

また、図14に示すように、表面処理活物質2に係る赤外吸収スペクトルには、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A と $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B とが現れた。第2ピーク P_B は 567 cm^{-1} の位置に現れた。第1ピーク P_A のピーク強度 I_A は、0.0375であった。第2ピーク P_B のピーク強度 I_B は、0.3888であった。従って、表面処理活物質2について、第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B/I_A は10であった。なお、第1ピーク P_A のピーク強度 I_A 及び第2ピーク P_B のピーク強度 I_B は、図14に示すベースライン50から各ピークトップまでの高さを表している。

【0182】

<負極の作製>

プラスチック製軟膏容器に、負極活物質として先に作製した表面処理活物質1を1.0g、導電剤としてグラファイトを0.1g、結着剤(バインダー樹脂)としてPTFEのNMP分散液(固形分40重量%)を0.25g、及び、およびNMP(N-メチル-2-ピロリドン)1.8gを入れた。この混合物を、混練機を用いて5分間混合して、灰色のスラリーを得た。このスラリーを、ギャップ厚が $280\text{ }\mu\text{m}$ のアプリーケーターを用いて、表面を陽極酸化処理したAl板($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$)上に塗布した。スラリーが塗布された積層体を、 120 のホットプレートに載せて溶媒を留去した。その後、この積層体を、小型ロールプレスを用いて、初期荷重 1 kN/cm^2 、挿引速度 0.5 mm/sec で圧延した。次いで、圧延後の積層体を、 130 の真空オープン中で2時間に亘り乾燥させて負極を得た。

【0183】

<正極の作製>

プラスチック製軟膏容器に、正極活物質として $LiCoO_2$ を2.0g、導電剤としてアセチレンブラックを0.066g、及びグラファイトを0.034g、及び、結着剤(バインダー樹脂)としてPVDF分散液(固形分率5%のNMP溶液)を2.0g入れた。この混合物を、混練機を用いて5分間混合して、黒色の粘稠性スラリーを得た。このスラリーを、ギャップ厚が $120\text{ }\mu\text{m}$ のアプリーケーターを用いて、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のTi箔の

10

20

30

40

50

片面上に塗布した後、120 のホットプレート上で溶媒を留去して積層体を得た。次いで、この積層体を、小型ロールプレスを用いて、初期荷重 0.5 kN/cm^2 、延伸速度 0.5 mm/sec で圧延した。その後、この積層体を120 の真空オーブン中で16時間に亘り乾燥させた後、直径10mmの円形に打ち抜いた。得られた正極の目付は、 145 g/m^2 であり、密度は 2.4 g/cm^3 であった。

【0184】

< 電解液の調製 >

磁気攪拌子を入れたビーカー(300mL)に、純水70mLを入れた。純水を攪拌しながら、ここに26.2g(0.45mol)の塩化ナトリウムを少しずつ添加すると、完全には溶解せず、僅かに溶け残った。得られた懸濁液をメスフラスコ(100mL)に移し、純水を標線まで添加することで、飽和塩化ナトリウム溶液を得た。

10

【0185】

< 定電流充放電試験 >

通電体であるTi板、及び、表面を陽極酸化処理したアルミニウム板は、電解液との接触を防ぐため、プラスチック製テープで被覆した。次に、正極及び負極をセルロース製紙(精密ろ過用 No.5C)を介して対向させ、正極はTi板に、負極は、表面が陽極酸化処理されたアルミニウム板にそれぞれ圧着させ、プラスチック板とネジで固定した。この電極体をボルタンメトリーセルに入れ、内側を電解液(飽和塩化ナトリウム溶液)で満たした。参照電極を挿入し、定電流充放電試験を行った。得られた結果から、下記式1に従って充放電効率を算出した。

20

【0186】

$$\text{充放電効率 (\%)} = 100 \times \{ \text{放電容量 (mAh/g)} / \text{充電容量 (mAh/g)} \} \quad (1)$$

図16には、横軸にサイクル数(回)、縦軸に放電容量(mAh/g)を記載したグラフを示す。図17には、横軸にサイクル数(回)、縦軸に充放電効率(%)を記載したグラフを示す。図16及び図17では、比較のために、後述する比較例2の結果も示している。放電容量及び充放電効率の双方について、実施例2の方が優れていたことから、表面処理活物質2を使用した実施例2は、未処理活物質を使用した比較例2と比較して、充放電特性に優れていた。また、実施例2は、サイクル数が増加しても、充放電効率及び放電容量の劣化が進行しにくかった。従って、実施例2は、比較例2と比較してサイクル寿命特性にも優れていた。

30

【0187】

(実施例3)

実施例3は、負極活物質として上述の通り作製した「表面処理活物質2」を使用し、電解液として塩化アルミニウム水溶液を使用し、サイクリックボルタンメトリーを実施した例である。

【0188】

< 負極の作製 >

実施例2で作製したのと同様の方法で負極を作製した。つまり、実施例3に係る負極の活物質として、表面処理活物質2を使用した。

【0189】

< 電解液の調製 >

磁気攪拌子を入れたビーカー(300mL)に、純水70mLを入れた。純水を攪拌しながら、ここに13.3g(0.10mol)の塩化アルミニウムを少しずつ添加した。得られた溶液をメスフラスコ(100mL)に移し、純水を標線まで添加して良く攪拌することで、1mol/Lの塩化アルミニウム水溶液を得た。

40

【0190】

< サイクリックボルタンメトリー >

作用極として、上記のように実施例2で作製した負極、対極として5mmの白金線、参照極として飽和カロメル電極を用いて、これらを評価セル(BAS社製プレート電極評価セル)内部に設置した。ここに、電解液として、1mol/Lの塩化アルミニウム水溶液

50

を 0.7 ml 添加した。北斗電工社製 HSV-100 を用い、測定範囲 -0.7 V ~ -1.4 V、挿引速度 10 mV / sec で、サイクリックボルタモグラムを測定した。図 18 に、実施例 3 に係るサイクリックボルタモグラムを示す。比較のために、図 18 には、後述する比較例 4 に係るサイクリックボルタモグラムも示している。図 18 のサイクリックボルタモグラムにおいて、横軸は電位 (V) (vs. 飽和カロメル電極) であり、縦軸は電流値 (mA) である。実施例 3 のアルミニウムイオン挿入電位は -1.24 V であり、比較例 4 の -1.26 V と比較して貴である。更に、実施例 3 は、比較例 4 よりもピークトップが明瞭である。また、アルミニウムイオン挿入後の電流値も、実施例 3 では比較例 4 に比べて明らかに小さい。このことは、実施例 3 では、比較例 4 に比べ、水分解が抑制されていることを示唆する。即ち、実施例 3 の電極では、比較例 4 に比べ、アルミニウムイオンの挿入反応が水の電気分解による水素発生よりも有利である。従って、実施例 3 に係る二次電池は、比較例 4 と比較して充放電特性及びサイクル寿命特性に優れている。

10

【0191】

(比較例 1)

比較例 1 は、負極活物質として、表面を処理していない TiO₂ ナノ粒子を使用し、電解液として塩化リチウム水溶液を使用し、サイクリックボルタンメトリーを実施した例である。

【0192】

<負極の作製>

プラスチック製軟膏容器に、負極活物質として平均一次粒子径が 25 nm の TiO₂ ナノ粒子を 1.0 g、導電剤としてグラファイトを 0.1 g、結着剤 (バインダー樹脂) として PTFE の NMP 分散液 (固形分 40 重量%) を 0.25 g、及び、および NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 2.4 g を入れた。この混合物を、混練機を用いて 3 分間混合して、灰色のスラリーを得た。このスラリーを、ギャップ厚が 340 μm のアプリケーションターを用いて、表面を陽極酸化処理した Al 板 (2 cm x 2 cm) 上に塗布した。スラリーが塗布された積層体を、120 °C のホットプレートに載せて溶媒を留去した。その後、この積層体を、小型ロールプレスを用いて、初期荷重 1 kN / cm²、挿引速度 0.5 mm / sec で圧延した。得られた負極の目付は 21 g / m² であった。

20

【0193】

<サイクリックボルタンメトリー>

作用極として、比較例 1 に係る負極を使用したことを除いて、実施例 1 で記載したのと同様の方法でサイクリックボルタンメトリーを実施した。

30

【0194】

(比較例 2)

比較例 2 は、負極活物質として、表面を処理していない TiO₂ ナノ粒子を使用し、電解液として塩化ナトリウム水溶液を使用し、定電流充放電試験を実施した例である。

【0195】

<負極の作製>

プラスチック製軟膏容器に、負極活物質として平均一次粒子径が 25 nm の TiO₂ ナノ粒子を 1.0 g、導電剤としてグラファイトを 0.1 g、結着剤 (バインダー樹脂) として PTFE の NMP 分散液 (固形分 40 重量%) を 0.25 g、及び、および NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 2.1 g を入れた。この混合物を、混練機を用いて 5 分間混合して、灰色のスラリーを得た。このスラリーを、ギャップ厚が 280 μm のアプリケーションターを用いて、表面を陽極酸化処理した Al 板 (2 cm x 2 cm) 上に塗布した。スラリーが塗布された積層体を、120 °C のホットプレートに載せて溶媒を留去した。その後、この積層体を、小型ロールプレスを用いて、初期荷重 1 kN / cm²、挿引速度 0.5 mm / sec で圧延した。次いで、圧延後の積層体を、130 °C の真空オーブン中で 1.5 時間に亘り乾燥させて負極を得た。得られた負極の目付は 17 g / m² であった。

40

【0196】

<正極の作製>

50

実施例 2 で作製したのと同様の方法で正極を作製した。

【 0 1 9 7 】

< 電解液の調製 >

実施例 2 で作製したのと同様の方法で飽和塩化ナトリウム溶液を調製した。

【 0 1 9 8 】

< 定電流充放電試験 >

比較例 2 に係る負極を使用したことを除いて、実施例 2 で記載したのと同様の方法で定電流充放電試験を実施した。

【 0 1 9 9 】

(比較例 3)

比較例 3 は、負極活物質として以下に記載する「表面処理活物質 3」を使用し、電解液として塩化ナトリウム水溶液を使用し、定電流充放電試験を実施した例である。

「表面処理活物質 3」は、シランカップリング反応を 2 回生じさせて得られた活物質である。以下に詳細を説明する。

【 0 2 0 0 】

< 負極活物質の表面処理 >

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (5 0 m l) に、アルキル系シランカップリング剤として n - プロピルトリメトキシシラン (1 . 5 g)、並びに、加水分解溶媒としてエタノール及び水を体積比 9 : 1 で混合した混合物 (5 0 m l) を入れ、室温で 1 時間に亘り攪拌した。こうしてシランカップリング剤入り溶液を調製した。

【 0 2 0 1 】

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (1 0 0 m l) を別途用意し、これに T i O₂ ナノ粒子 (アエロジル製 P 2 5) を 7 . 5 g と、エタノールを 2 0 m l 入れて攪拌し、分散液を調製した。

【 0 2 0 2 】

この分散液に、先に作成したシランカップリング剤入り溶液を 5 0 m l 入れ、6 0 の温度で 2 時間に亘り攪拌してシランカップリング反応を生じさせた。反応混合物を室温に戻した後、吸引ろ過により溶媒を除去した。分離した固体を、以下の通り洗浄に供した。磁気攪拌子を付したビーカー (2 0 0 m l) に入れ、エタノール (4 0 m l) を添加し、室温で 2 0 分間攪拌した。吸引ろ過でエタノールを除去し、固形分を分離した。分離した固体から、減圧下で溶媒を留去させることで、白色固体を得た。

【 0 2 0 3 】

得られた白色固体 3 . 0 g を、磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (1 0 0 m l) に入れ、更に、エタノール及び水を体積比 9 : 1 で混合した混合物 (2 0 m l) を入れて分散液を得た。

【 0 2 0 4 】

磁気攪拌子を付したナス型フラスコ (5 0 m l) を別途用意し、これにアルキル系シランカップリング剤として n - プロピルトリメトキシシラン (0 . 6 7 g) と、エタノール及び水を体積比 9 : 1 で混合した混合物 (2 0 m l) を入れて、室温で 1 時間攪拌し、混合溶液を得た。

【 0 2 0 5 】

この混合溶液を、先に準備した白色固体を含む分散液に添加し、6 0 の温度で 2 時間に亘り攪拌してシランカップリング反応を生じさせた。反応混合物を室温に戻した後、吸引ろ過により溶媒を除去した。分離した固体を、以下の通り洗浄に供した。磁気攪拌子を付したビーカー (1 0 0 m l) に入れ、エタノール (3 0 m l) を添加し、室温で 1 5 分間攪拌した。吸引ろ過でエタノールを除去し、固形分を分離した。分離した固体から、減圧下で溶媒を留去させることで、表面処理活物質 3 を得た。

【 0 2 0 6 】

< 赤外吸収スペクトル測定 >

赤外吸収スペクトルは、第 1 の実施形態において説明した赤外分光法 (I R) に従って

10

20

30

40

50

、ジャスコエンジニアリング製 Tablet Master を用い、KBr 錠剤法で測定した。図 19 に、表面処理活物質 3 の赤外吸収スペクトルを示す。また、図 20 は、表面処理活物質 3 のスペクトルから、図 11 に示す未処理活物質のスペクトルを差し引いた、差スペクトルを示している。

【0207】

図 20 のスペクトルから明らかなように、表面処理活物質 3 は、アルキル系シランカップリング剤に由来する C-H 伸縮振動のピーク（第 3 ピーク P_C ）が現れた。また、 TiO_2 表面とアルキル系シランカップリング剤との結合部分に由来する Si-O 伸縮振動のピークが現れた。即ち、表面処理活物質 3 は、シランカップリング反応が生じた結果として得られた活物質粒子であることが分かる。

10

【0208】

また、図 19 に示すように、表面処理活物質 3 に係る赤外吸収スペクトルには、 $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第 1 ピーク P_A と $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第 2 ピーク P_B とが現れた。第 2 ピーク P_B は 567 cm^{-1} の位置に現れた。

【0209】

しかしながら、第 1 ピーク P_A のピーク強度 I_A は、0.0503 であった。第 2 ピーク P_B のピーク強度 I_B は、0.6066 であった。それ故、表面処理活物質 3 について、第 1 ピーク P_A の強度 I_A に対する第 2 ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は 12 であった。つまり、表面処理活物質 3 について、第 1 ピーク P_A の強度 I_A に対する第 2 ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は 4 ~ 10 の範囲内に入っていなかった。なお、第 1 ピーク P_A のピーク強度 I_A 及び第 2 ピーク P_B のピーク強度 I_B は、図 19 に示すベースライン 50 から各ピークトップまでの高さを表している。

20

【0210】

このように、シランカップリング反応を行った後に、エタノールなどを用いた洗浄を行った場合であっても、シランカップリング反応によって活物質表面が過度に被覆されると、比 I_B / I_A が 10 を超える場合もある。

【0211】

< 定電流充放電試験 >

比較例 3 に係る負極を使用したことを除いて、実施例 2 で記載したのと同様の方法で定電流充放電試験を実施した。試験を 5 回試行したが、いずれの試行においても電池は動作しなかった。

30

【0212】

（比較例 4）

比較例 4 は、負極活物質として、表面を処理していない TiO_2 ナノ粒子を使用し、電解液として塩化アルミニウム水溶液を使用し、サイクリックボルタンメトリーを実施した例である。

【0213】

< 負極の作製 >

比較例 2 で作製したのと同様の方法で負極を作製した。つまり、比較例 4 に係る負極の活物質としては、未処理活物質である平均一次粒子径が 25 nm の TiO_2 ナノ粒子を使用した。

40

【0214】

< サイクリックボルタンメトリー >

作用極として比較例 2 で作製した負極を使用し、電解液として実施例 3 で調製した塩化アルミニウム水溶液を使用したことを除いて、実施例 3 で記載したのと同様の方法でサイクリックボルタンメトリーを実施した。

【0215】

下記表 1 に、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 で使用した負極活物質の種類、キャリアイオンの種類及び電池特性の評価方法をまとめる。「電池特性評価方法」の列において、「

50

「CV」はサイクリックボルタンメトリーを意味している。また、表1には、各例で使用した負極活物質についての赤外吸収スペクトルから決定したピーク強度 I_A 及びピーク強度 I_B と、比 I_B / I_A とを示す。

【0216】

【表1】

	負極活物質	キャリアイオン	電池特性 評価方法	ピーク強度 I_A	ピーク強度 I_B	比 I_A / I_B
実施例1	表面処理活物質1	Liイオン	CV	0.03842	0.1708	4
実施例2	表面処理活物質2	Naイオン	充放電試験	0.0375	0.3888	10
実施例3	表面処理活物質2	Alイオン	CV	0.0375	0.3888	10
比較例1	TiO ₂ (未処理)	Liイオン	CV	0.05744	0.1964	3
比較例2	TiO ₂ (未処理)	Naイオン	充放電試験	0.05744	0.1964	3
比較例3	表面処理活物質3	Naイオン	充放電試験	0.0503	0.6066	12
比較例4	TiO ₂ (未処理)	Alイオン	CV	0.05744	0.1964	3

【0217】

実施例1に係る電池特性が、比較例1と比較して優れていたことは実施例1において記載した通りである。実施例2に係る電池特性が、比較例2と比較して優れていたことは実施例2において記載した通りである。また、比較例3に係る電池は、上記の通り動作しなかった。実施例3に係る電池特性が、比較例4と比較して優れていたことは実施例3において記載した通りである。

【0218】

実施例1～3のように、比 I_B / I_A が4～10の範囲内にある場合、充放電特性及びサイクル寿命特性に優れる。また、実施例1～3から明らかのように、キャリアイオンが変

10

20

30

40

50

化しても、良好な電池特性を示すことがわかる。

【0219】

比較例3に示すように、シランカップリング反応を生じさせた負極活物質を使用した場合でも、比 I_B / I_A が4～10の範囲から外れていると、電池特性が顕著に劣ることが分かる。

【0220】

また、負極活物質として、二酸化チタンの代わりに、リチウムチタン複合酸化物、ナトリウムチタン複合酸化物、アルミニウムチタン複合酸化物又はニオブチタン複合酸化物に対してアルキル系シランカップリング剤を用いてシランカップリングさせた活物質を使用した場合にも、優れた充放電特性及びサイクル寿命特性を達成することができる。

10

【0221】

以上述べた少なくとも1つの実施形態及び実施例によれば、二次電池が提供される。この二次電池は、正極と、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含む。チタン酸化物粒子の表面の一部は、アルキル系シラン化合物により被覆されている。赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有している。第1ピーク P_A の強度 I_A に対する第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は4～10の範囲内にある。従って、この二次電池によると、優れた充放電特性及びサイクル寿命特性を達成することができる。

20

【0222】

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、チタン酸化物粒子を含む負極と、水系電解質とを含み、
前記チタン酸化物粒子の表面の一部は、アルキル系シラン化合物により被覆されており、赤外分光法により得られる赤外吸収スペクトルにおいて $3200\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第1ピーク P_A 、 $565\text{ cm}^{-1} \sim 570\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する最大ピークである第2ピーク P_B 、及び、 $2800\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在する第3ピーク P_C を有しており、
前記第1ピーク P_A の強度 I_A に対する前記第2ピーク P_B の強度 I_B の比 I_B / I_A は4～10の範囲内にある二次電池。

30

[2]

前記アルキル系シラン化合物はアルキル基を含んでおり、
前記アルキル基は、炭素数が1～10の炭化水素である[1]に記載の二次電池。

40

[3]

前記チタン酸化物粒子は、二酸化チタン、リチウムチタン複合酸化物、ナトリウムチタン複合酸化物、アルミニウムチタン複合酸化物及びニオブチタン複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む[1]又は[2]に記載の二次電池。

[4]

前記チタン酸化物粒子は前記二酸化チタンを含む[3]に記載の二次電池。

[5]

[1]～[4]の何れか1に記載の二次電池を具備した電池パック。

[6]

通電用の外部端子と、保護回路とを更に含む[5]に記載の電池パック。

50

[7]

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 [5] 又は [6] に記載の電池パック。

[8]

[5] ~ [7] の何れか 1 に記載の電池パックを搭載した車両。

[9]

[5] ~ [7] の何れか 1 に記載の電池パックを具備する定置用電源。

【符号の説明】

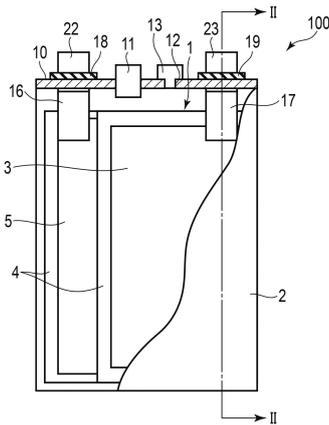
【 0 2 2 3 】

1 ... 電極群、 2 ... 外装部材、 3 ... 負極、 3 a ... 負極集電体、 3 b ... 負極活物質含有層、
 4 ... セパレータ、 5 ... 正極、 5 a ... 正極集電体、 5 b ... 正極活物質含有層、 6 ... 負極端子、
 7 ... 正極端子、 10 ... 封口板、 11 ... 制御弁、 12 ... 注液口、 13 ... 封止栓、 18 ... 正
 極ガスケット、 19 ... 負極ガスケット、 21 ... バスバー、 22 ... 正極側リード、 23 ... 負
 極側リード、 24 ... 粘着テープ、 31 ... 収容容器、 32 ... 蓋、 33 ... 保護シート、 34 ...
 プリント配線基板、 35 ... 配線、 40 ... 車両本体、 41 ... 車両用電源、 42 ... 電気制御装
 置、 43 ... 外部端子、 44 ... インバータ、 45 ... 駆動モータ、 50 ... ベースライン、 10
 0 ... 二次電池、 200 ... 組電池、 200 a ... 組電池、 200 b ... 組電池、 200 c ... 組電
 池、 300 ... 電池パック、 300 a ... 電池パック、 300 b ... 電池パック、 300 c ... 電
 池パック、 301 a ... 組電池監視装置、 301 b ... 組電池監視装置、 301 c ... 組電池監
 視装置、 341 ... 正極側コネクタ、 342 ... 負極側コネクタ、 343 ... サーミスタ、 34
 4 ... 保護回路、 345 ... 配線、 346 ... 配線、 347 ... 通電用の外部端子、 348 a ... プ
 ラス側配線、 348 b ... マイナス側配線、 400 ... 車両、 411 ... 電池管理装置、 412
 ... 通信バス、 413 ... 正極端子、 414 ... 負極端子、 415 ... スイッチ装置、 L1 ... 接続
 ライン、 L2 ... 接続ライン、 W ... 駆動輪。

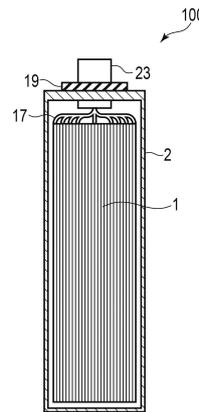
10

20

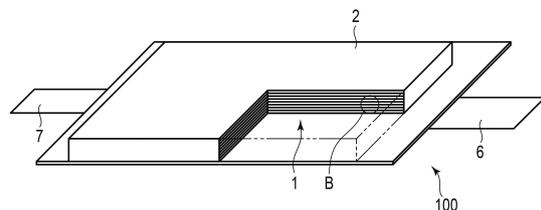
【 図 1 】



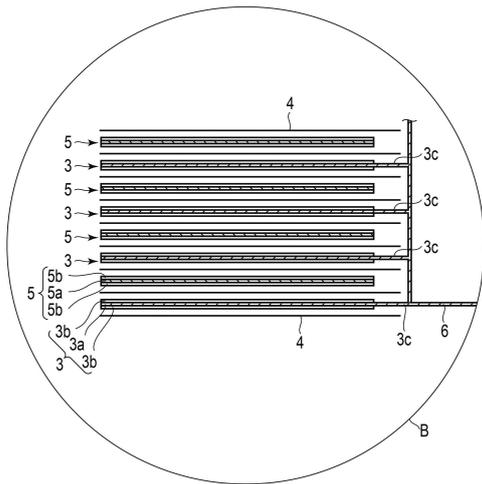
【 図 2 】



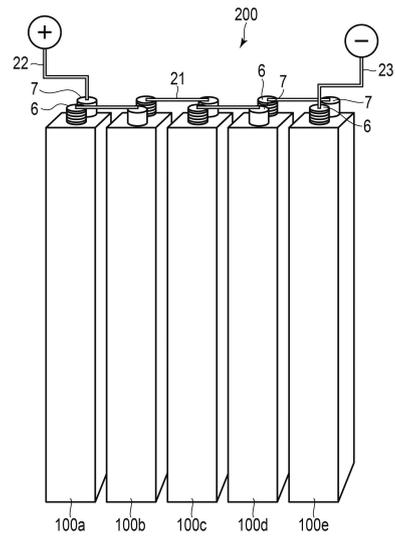
【 図 3 】



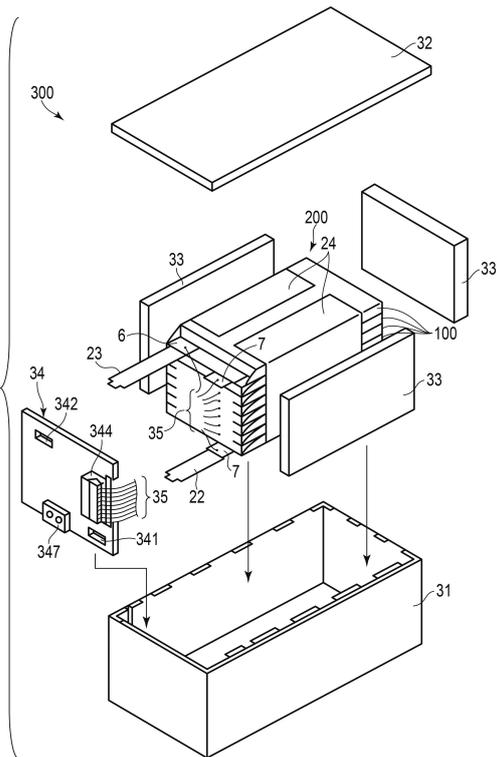
【図4】



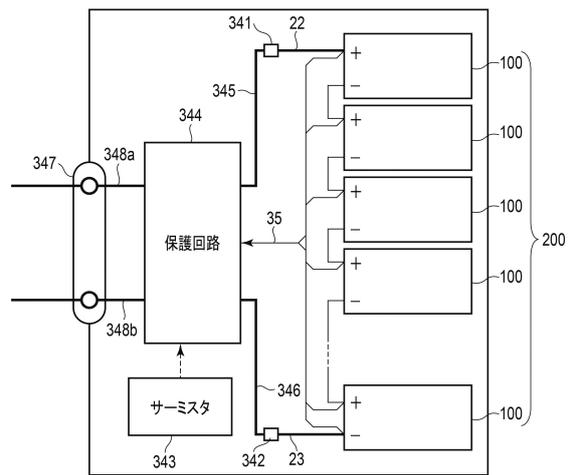
【図5】



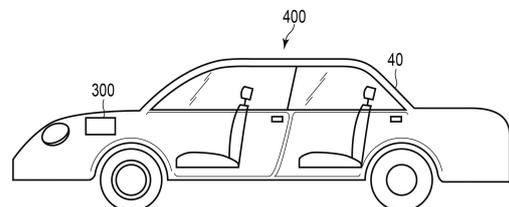
【図6】



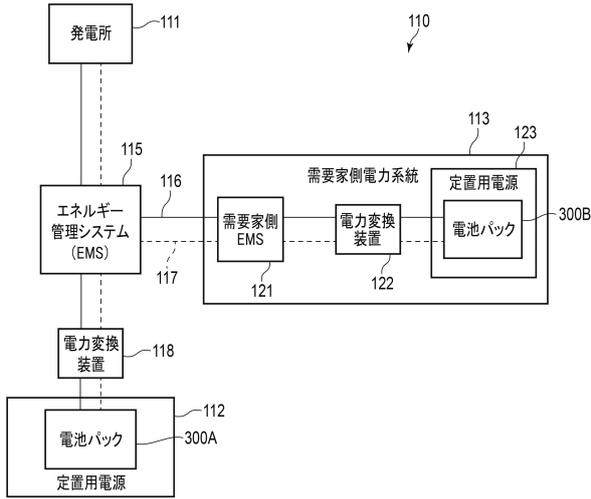
【図7】



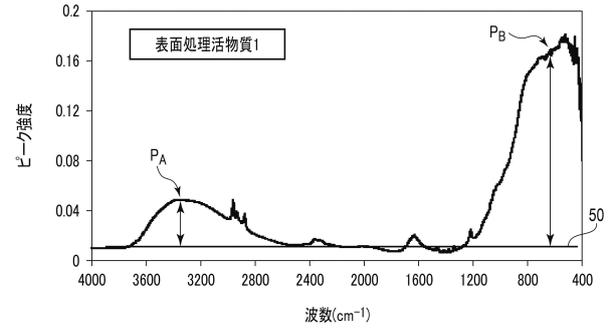
【図8】



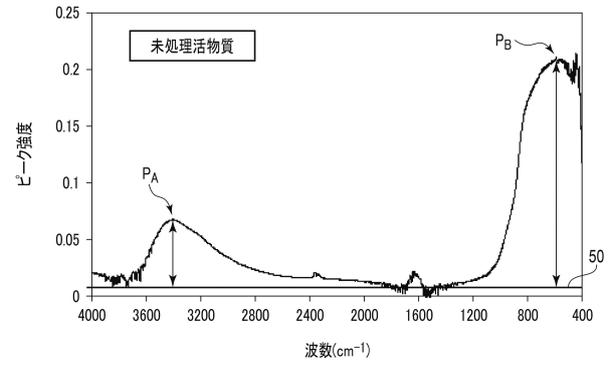
【図9】



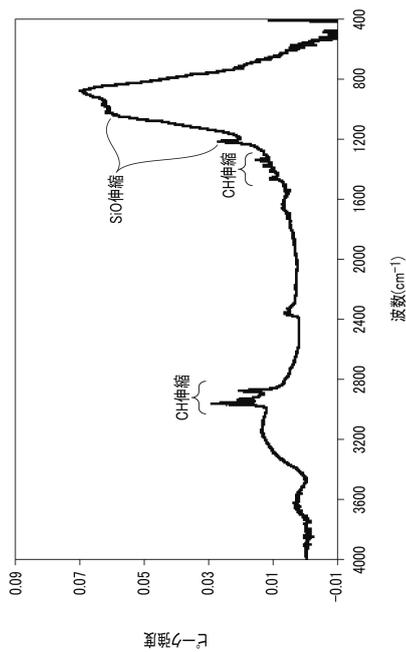
【図10】



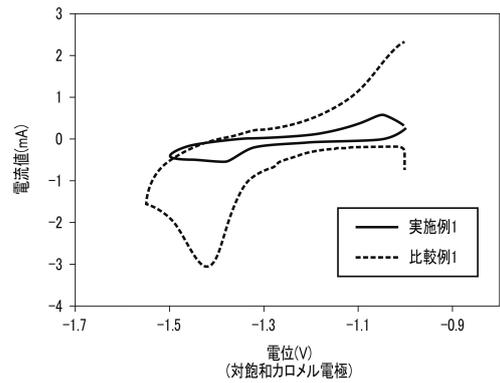
【図11】



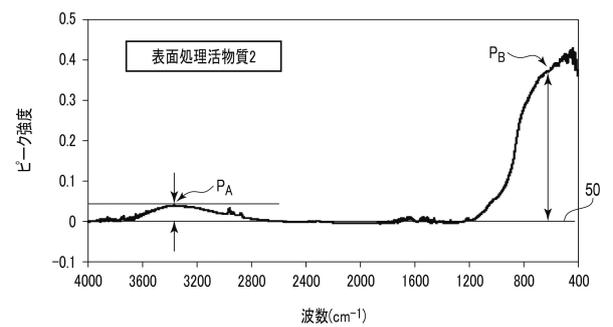
【図12】



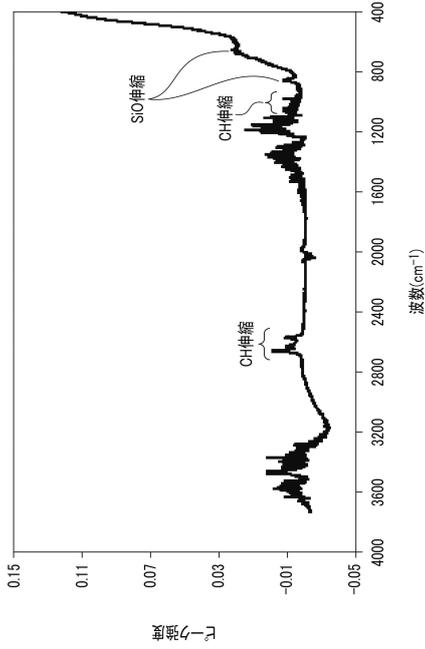
【図13】



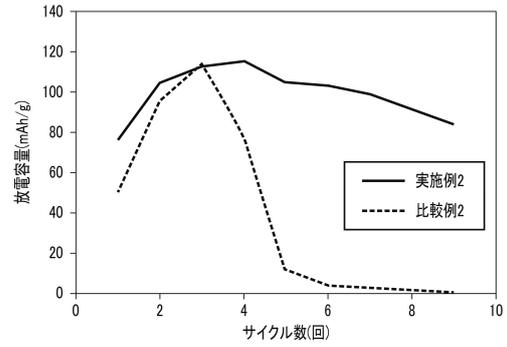
【図14】



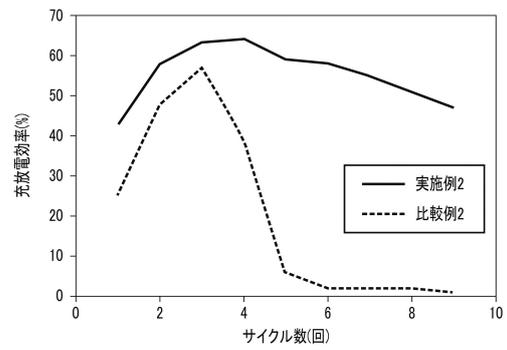
【 図 1 5 】



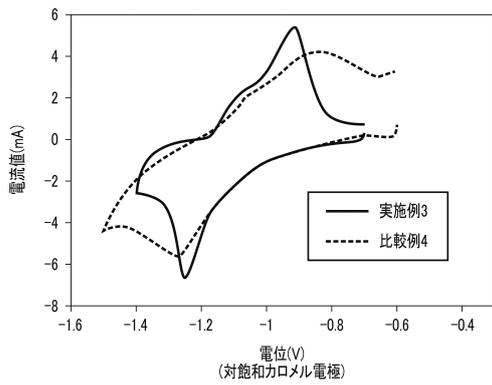
【 図 1 6 】



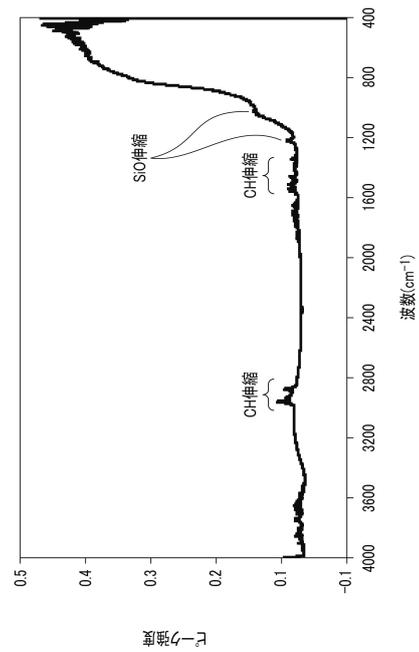
【 図 1 7 】



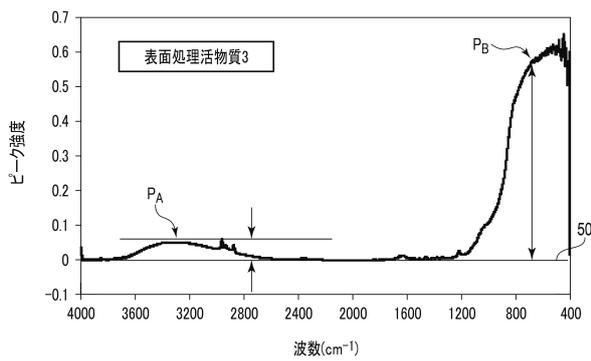
【 図 1 8 】



【 図 2 0 】



【 図 1 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 関口 裕実子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 松野 真輔
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 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

審査官 阿川 寛樹

- (56)参考文献 特開2007-109549(JP,A)
特開2017-174810(JP,A)
米国特許出願公開第2017/0271682(US,A1)
中国特許出願公開第107204468(CN,A)
特開2001-052747(JP,A)
特開2004-178917(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05 - 10/0587, 10/36 - 10/39
H01M 4/00 - 4/62