

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7327507号
(P7327507)

(45)発行日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(24)登録日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62 Z
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M	10/0565
H 0 1 M 10/0567(2010.01)	H 0 1 M	10/0567
請求項の数 16 (全43頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-561264(P2021-561264)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和2年11月9日(2020.11.9)	(74)代理人	110001357 弁理士法人つばさ国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/041701	(72)発明者	吉村 謙太郎 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開番号	WO2021/106534	審査官	結城 佐織
(87)国際公開日	令和3年6月3日(2021.6.3)		
審査請求日	令和4年5月16日(2022.5.16)		
(31)優先権主張番号	特願2019-214066(P2019-214066)		
(32)優先日	令和1年11月27日(2019.11.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、

ヒドロキシカルボン酸化合物を含むと共に、前記ヒドロキシカルボン酸化合物が式(1)で表される第1ヒドロキシカルボン酸化合物および式(2)で表される第2ヒドロキシカルボン酸化合物のうちの少なくとも一方を含む、負極と、

-30以上60未満の温度範囲において20以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含み、前記高誘電率溶媒がラクトンを含み、前記高誘電率溶媒中における前記ラクトンの含有量が65重量%以上100重量%以下である、電解質と

を備え、

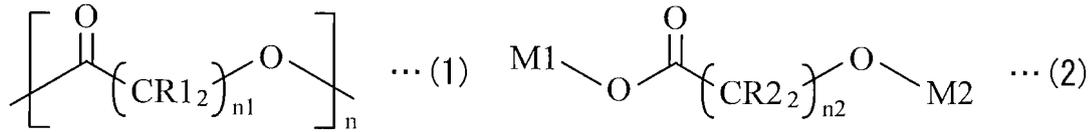
前記正極、前記負極および前記電解質のうちの少なくとも1つは、複数の無機酸化物粒子を含み、

前記複数の無機酸化物粒子は、酸化ジルコニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウムおよび型酸化アルミニウムのうちの少なくとも1種を含むと共に、1μm以下のメジアン径(D50)を有する、

二次電池。

【化 1】

化1



(R 1 および R 2 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちいずれかである。 M 1 および M 2 のそれぞれは、水素およびアルカリ金属元素のうちいずれかである。 n は、 2 以上の整数である。 n 1 および n 2 のそれぞれは、 2、 3 または 4 である。)

10

【請求項 2】

前記ハロゲン基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちいずれかであり、
前記ハロゲン化アルキル基は、前記フッ素基、前記塩素基、前記臭素基および前記ヨウ素基のうち少なくとも 1 種を含む、
請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

前記アルキル基および前記ハロゲン化アルキル基のそれぞれの炭素数は、 1 以上 5 以下である、
請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池。

20

【請求項 4】

前記アルカリ金属元素は、リチウム (L i)、ナトリウム (N a) およびカリウム (K) のうちいずれかである、
請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記ラク톤は、
- ブチロラクトン、
- プロピオラクトン、
- クロトノラクトン、
4 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 2 - プテン酸 - ラク톤、
- メチル - ブチロラクトン、
- アンゲリカラクトン、
1 , 4 - ジオキサソ - 2 - オン、
3 - メチル - 2 (5 H) - フラノン、
- バレロラクトンおよび
- バレロラク톤のうち少なくとも 1 種を含む、

30

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記電解質は、電解液と、前記電解液を保持する高分子化合物とを含む電解質層であり、
前記電解液は、前記高誘電率溶媒を含む溶媒と、電解質塩とを含み、
前記電解質層は、前記複数の無機酸化物粒子を含む、
請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記正極は、前記複数の無機酸化物粒子を含む、
請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

40

【請求項 8】

前記負極は、前記複数の無機酸化物粒子を含む、
請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

さらに、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備えた、
請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記電解質は、さらに、不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化炭酸エステルうちの少なくとも一方を含む、
請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

50

【請求項 1 1】

前記電解質は、さらに、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物およびスルホン酸カルボン酸無水物のうちの少なくとも1種を含む、

請求項 1 ないし請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記電解質は、さらに、ニトリル化合物を含む、

請求項 1 ないし請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 3】

リチウムイオン二次電池である、

請求項 1 ないし請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 4】

正極と、

ヒドロキシカルボン酸化合物を含むと共に、前記ヒドロキシカルボン酸化合物が式(1)で表される第1ヒドロキシカルボン酸化合物および式(2)で表される第2ヒドロキシカルボン酸化合物のうちの少なくとも一方を含む、負極と、

前記正極と前記負極との間に介在するセパレータと、

- 30 以上 60 未満の温度範囲において 20 以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含み、前記高誘電率溶媒がラクトンを含み、前記高誘電率溶媒中における前記ラクトンの含有量が 65 重量%以上 100 重量%以下である、電解質と

を備え、

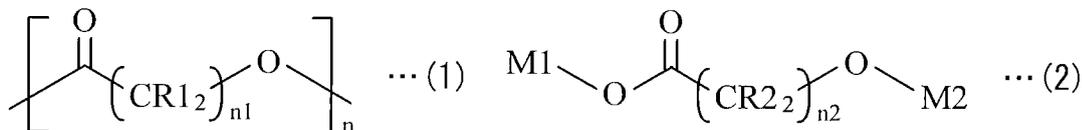
前記セパレータは、複数の無機酸化物粒子を含み、

前記複数の無機酸化物粒子は、酸化ジルコニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウム、型酸化アルミニウムおよび型酸化アルミニウムのうちの少なくとも1種を含むと共に、1 μm以下のメジアン径(D50)を有する、

二次電池。

【化 2】

化2



(R1およびR2のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちのいずれかである。M1およびM2のそれぞれは、水素およびアルカリ金属元素のうちのいずれかである。nは、2以上の整数である。n1およびn2のそれぞれは、2、3または4である。)

【請求項 1 5】

前記セパレータは、絶縁性を有する多孔質層と、前記多孔質層の上に設けられた高分子化合物層とを含み、

前記高分子化合物層は、前記複数の無機酸化物粒子を含む、

請求項 1 4 記載の二次電池。

【請求項 1 6】

前記正極、前記負極および前記電解質のうちの少なくとも1つは、前記複数の無機酸化物粒子を含む、

請求項 1 4 または請求項 1 5 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、正極および負極と共に電解質を備えた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話機などの多様な電子機器が普及しているため、小型かつ軽量であると共に高エネルギー密度を得ることが可能である電源として、二次電池の開発が進められている。この二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えている。二次電池の構成は、電池特性に影響を及ぼすため、その二次電池の構成に関しては、様々な検討がなされている。

【0003】

具体的には、サイクル特性を改善するために、電解質層が電解液と共にパーフルオロ不飽和化合物の共重合体を含んでいる（例えば、特許文献1参照。）。この電解質層は、さらに、酸化アルミニウムなどの複数の無機粒子を含んでいる。また、電解液は、 γ -ブチロラクトンなどのラクトンを含んでいる。

10

【0004】

また、安全性などを改善するために、セパレータが多孔性基材および多孔性コーティング層を含んでおり、その多孔性コーティング層が酸化ジルコニウムなどの無機物粒子を含んでいる（例えば、特許文献2参照。）。この場合には、非水電解質が γ -ブチロラクトンなどの高粘度非水溶媒を含んでいる。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【文献】国際公開第2017/098850号パンフレット
特表2012-510704号公報

【発明の概要】

【0006】

二次電池の電池特性を改善するために様々な検討がなされているが、その電池特性は未だ十分でないため、改善の余地がある。

【0007】

本技術はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた電池特性を得ることが可能な二次電池を提供することにある。

30

【0008】

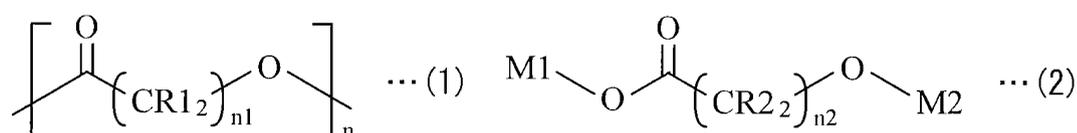
本技術の一実施形態の二次電池は、正極と、ヒドロキシカルボン酸化合物を含むと共に、そのヒドロキシカルボン酸化合物が式(1)で表される第1ヒドロキシカルボン酸化合物および式(2)で表される第2ヒドロキシカルボン酸化合物のうちの少なくとも一方を含む負極と、 -30 以上 60 未満の温度範囲において 20 以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含み、その高誘電率溶媒がラクトンを含み、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 65 重量%以上 100 重量%以下である電解質とを備えたものである。正極、負極および電解質のうちの少なくとも1つは、複数の無機酸化物粒子を含み、その複数の無機酸化物粒子は、酸化ジルコニウム、 γ -型酸化アルミニウム、 δ -型酸化アルミニウム、 θ -型酸化アルミニウム、 ϵ -型酸化アルミニウム、 ζ -型酸化アルミニウムおよび η -型酸化アルミニウムのうちの少なくとも1種を含むと共に、 $1\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径(D_{50})を有する。

40

【0009】

【化1】

化1



50

(R 1 および R 2 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちいずれかである。 M 1 および M 2 のそれぞれは、水素およびアルカリ金属元素のうちいずれかである。 n は、 2 以上の整数である。 n 1 および n 2 のそれぞれは、 2、 3 または 4 である。)

【 0 0 1 0 】

本発明の他の一実施形態の二次電池は、正極と、ヒドロキシカルボン酸化合物を含むと共に、そのヒドロキシカルボン酸化合物が式 (1) で表される第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物および式 (2) で表される第 2 ヒドロキシカルボン酸化合物のうち少なくとも一方を含む負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、 - 3 0 以上 6 0 未満の温度範囲において 2 0 以上の比誘電率を有する高誘電率溶媒を含み、その高誘電率溶媒がラクトンを含み、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 6 5 重量%以上 1 0 0 重量%以下である電解質とを備えたものである。セパレータは、複数の無機酸化物粒子を含み、その複数の無機酸化物粒子は、酸化ジルコニウム、 型酸化アルミニウム、 型酸化アルミニウム、 型酸化アルミニウム、 型酸化アルミニウム、 型酸化アルミニウムおよび 型酸化アルミニウムのうち少なくとも 1 種を含むと共に、 1 μ m 以下のメジアン径 (D 5 0) を有する。

10

【 0 0 1 1 】

本技術の一実施形態の二次電池によれば、正極と、ヒドロキシカルボン酸化合物を含む負極と、高誘電率溶媒 (ラクトン) を含むと共に高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が所定の範囲内である電解質とを備えており、その正極、負極および電解質のうち少なくとも 1 つが所定のメジアン径を有する酸化ジルコニウムなどの複数の無機酸化物粒子を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

20

【 0 0 1 2 】

本技術の他の一実施形態の二次電池によれば、正極と、ヒドロキシカルボン酸化合物を含む負極と、セパレータと、高誘電率溶媒 (ラクトン) を含むと共に高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が所定の範囲内である電解質とを備えており、そのセパレータが所定のメジアン径を有する酸化ジルコニウムなどの複数の無機酸化物粒子を含んでいるので、優れた電池特性を得ることができる。

【 0 0 1 3 】

なお、本技術の効果は、必ずしもここで説明された効果に限定されるわけではなく、後述する本技術に関連する一連の効果のうちいずれの効果でもよい。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本技術の一実施形態における二次電池 (ラミネートフィルム型) の構成を表す斜視図である。

【 図 2 】 図 1 に示した巻回電極体の構成を表す断面図である。

【 図 3 】 本技術の一実施形態における他の二次電池 (円筒型) の構成を表す断面図である。

【 図 4 】 変形例 1 の二次電池 (巻回電極体) の構成を表す断面図である。

【 図 5 】 変形例 3 の二次電池 (巻回電極体) の構成を表す断面図である。

【 図 6 】 変形例 4 の二次電池 (巻回電極体) の構成を表す断面図である。

40

【 図 7 】 変形例 6 の二次電池 (積層電極体) の構成を表す斜視図である。

【 図 8 】 図 7 に示した積層電極体の構成を表す断面図である。

【 図 9 】 二次電池の適用例 (電池パック : 単電池) の構成を表すブロック図である。

【 図 1 0 】 二次電池の適用例 (電池パック : 組電池) の構成を表すブロック図である。

【 図 1 1 】 二次電池の適用例 (電動車両) の構成を表すブロック図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本技術の一実施形態に関して、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、説明する順序は、下記の通りである。

1 . 二次電池

50

1 - 1 . ラミネートフィルム型	
1 - 1 - 1 . 構成	
1 - 1 - 2 . 動作	
1 - 1 - 3 . 製造方法	
1 - 1 - 4 . 作用および効果	
1 - 2 . 円筒型	
1 - 2 - 1 . 構成	
1 - 2 - 2 . 動作	
1 - 2 - 3 . 製造方法	
1 - 2 - 4 . 作用および効果	10
2 . 変形例	
3 . 二次電池の用途	
3 - 1 . 電池パック (単電池)	
3 - 2 . 電池パック (組電池)	
3 - 3 . 電動車両	
3 - 4 . その他	
【 0 0 1 6 】	
< 1 . 二次電池 >	
まず、本技術の一実施形態の二次電池に関して説明する。ここで説明する二次電池は、電極反応物質の吸蔵および放出を利用して電池容量が得られる二次電池であり、正極および負極と共に電解質を備えている。	20
【 0 0 1 7 】	
この二次電池では、充電途中において負極の表面に電極反応物質が析出することを防止するために、その負極の充電容量は、正極の放電容量よりも大きくなっている。すなわち、負極の単位面積当たりの電気化学容量は、正極の単位面積当たりの電気化学容量よりも大きくなるように設定されている。	
【 0 0 1 8 】	
電極反応物質の種類は、特に限定されないが、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などの軽金属である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどであると共に、アルカリ土類金属は、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどである。以下では、電極反応物質がリチウムである場合を例に挙げる。リチウムの吸蔵および放出を利用して電池容量が得られる二次電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池であり、そのリチウムイオン二次電池では、リチウムがイオン状態で吸蔵および放出される。	30
【 0 0 1 9 】	
< 1 - 1 . ラミネートフィルム型 >	
まず、電池素子を収納するための外装部材として、柔軟性または可撓性を有するフィルム 20 を用いたラミネートフィルム型の二次電池に関して説明する。	
【 0 0 2 0 】	
< 1 - 1 - 1 . 構成 >	
図 1 は、ラミネートフィルム型の二次電池の斜視構成を表していると共に、図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 10 の断面構成を表している。ただし、図 1 では、巻回電極体 10 とフィルム 20 とが互いに分離された状態を示していると共に、図 2 では、巻回電極体 10 の一部だけを示している。	40
【 0 0 2 1 】	
この二次電池では、図 1 に示したように、袋状のフィルム 20 の内部に巻回型の電池素子 (巻回電極体 10) が収納されており、その巻回電極体 10 に正極リード 16 および負極リード 17 が接続されている。正極リード 16 および負極リード 17 のそれぞれは、フィルム 20 の内部から外部に向かって同様の方向に導出されている。	
【 0 0 2 2 】	
[フィルム]	50

フィルム 20 は、図 1 に示した矢印 R (一点鎖線) の方向に折り畳み可能な 1 枚のフィルム状部材である。このフィルム 20 には、巻回電極体 10 を收容するための窪み部 20U (いわゆる深絞り部) が設けられている。

【0023】

具体的には、フィルム 20 は、融着層、金属層および表面保護層が内側からこの順に積層された 3 層のラミネートフィルムであり、そのフィルム 20 が折り畳まれた状態では、融着層のうちの外周縁部同士が互いに融着されている。融着層は、ポリプロピレンなどの高分子化合物を含んでいる。金属層は、アルミニウムなどの金属材料を含んでいる。表面保護層は、ナイロンなどの高分子化合物を含んでいる。ただし、ラミネートフィルムであるフィルム 20 の層数は、3 層に限定されないため、1 層でもよいし、2 層または 4 層以上でもよい。

10

【0024】

フィルム 20 と正極リード 16 との間には、密着フィルム 21 が挿入されていると共に、フィルム 20 と負極リード 17 との間には、密着フィルム 22 が挿入されている。密着フィルム 21, 22 は、外気の侵入を防止する部材であり、正極リード 16 および負極リード 17 のそれぞれに対して密着性を有するポリオレフィン樹脂などのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。このポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンおよび変性ポリプロピレンなどである。ただし、密着フィルム 21, 22 のうちの一方または双方は、省略されてもよい。

【0025】

20

[巻回電極体]

巻回電極体 10 は、図 1 および図 2 に示したように、正極 11 と、負極 12 と、セパレータ 13 と、電解質と、複数の無機酸化物粒子とを含んでいる。ここでは、電解質は、後述するように、ゲル状の電解質である電解質層 14 である。この巻回電極体 10 は、セパレータ 13 および電解質層 14 を介して正極 11 および負極 12 が互いに積層されたのち、その正極 11、負極 12、セパレータ 13 および電解質層 14 が巻回された構造体である。電解質層 14 は、液状の電解質である電解液を含んでおり、正極 11 とセパレータ 13 との間に介在していると共に、負極 12 とセパレータ 13 との間に介在している。

【0026】

複数の無機酸化物粒子は、巻回電極体 10 を構成する一連の構成要素 (ただし、複数の無機酸化物粒子を除く。) のうちのいずれかに含まれている。複数の無機酸化物粒子を含んでいる構成要素の詳細に関しては、後述する。

30

【0027】

[正極]

正極 11 は、図 2 に示したように、正極集電体 11A と、その正極集電体 11A の両面に設けられた 2 つの正極活物質層 11B とを含んでいる。ただし、正極活物質層 11B は、正極集電体 11A の片面だけに設けられていてもよい。

【0028】

(正極集電体)

正極集電体 11A は、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。

40

【0029】

(正極活物質層)

正極活物質層 11B は、リチウムを吸蔵および放出する正極活物質のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。ただし、正極活物質層 11B は、さらに、正極結着剤および正極導電剤などを含んでいてもよい。

【0030】

(正極活物質)

正極活物質の種類は、特に限定されないが、リチウム含有遷移金属化合物などのリチウム含有化合物である。このリチウム含有遷移金属化合物は、リチウムと共に 1 種類または

50

2種類以上の遷移金属元素を含んでおり、さらに、1種類または2種類以上の他元素を含んでいてもよい。他元素の種類は、任意の元素（ただし、遷移金属元素を除く。）であれば、特に限定されない。中でも、他元素は、長周期型周期表における2族～15族に属する元素であることが好ましい。なお、リチウム含有遷移金属化合物は、酸化物でもよいし、リン酸化合物、ケイ酸化合物およびホウ酸化合物などでもよい。

【0031】

酸化物の具体例は、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.175}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ および LiMn_2O_4 などである。リン酸化合物の具体例は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ および $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ などである。

10

【0032】

（正極結着剤）

正極結着剤は、合成ゴムおよび高分子化合物などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。合成ゴムは、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよびエチレンプロピレンジエンなどである。高分子化合物は、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびカルボキシメチルセルロースなどである。

【0033】

（正極導電剤）

正極導電剤は、炭素材料などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。この炭素材料は、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどである。ただし、正極導電剤は、導電性を有していれば、金属材料および導電性高分子などでもよい。

20

【0034】

〔負極〕

負極12は、図2に示したように、負極集電体12Aと、その負極集電体12Aの両面に設けられた2つの負極活物質層12Bとを含んでいる。ただし、負極活物質層12Bは、負極集電体12Aの片面だけに設けられていてもよい。

【0035】

（負極集電体）

負極集電体12Aは、銅、アルミニウム、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

30

【0036】

（負極活物質層）

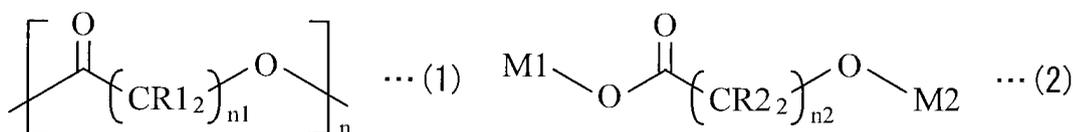
負極活物質層12Bは、リチウムを吸蔵および放出する負極活物質のうちのいずれか1種類または2種類以上と共に、ヒドロキシカルボン酸化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。このヒドロキシカルボン酸化合物は、式(1)で表される第1ヒドロキシカルボン酸化合物および式(2)で表される第2ヒドロキシカルボン酸化合物のうち的一方または双方を含んでいる。ただし、負極活物質層12Bは、さらに、負極結着剤および負極導電剤などを含んでいてもよい。負極結着剤および負極導電剤のそれぞれに関する詳細は、正極結着剤および正極導電剤のそれぞれに関する詳細と同様である。

40

【0037】

【化2】

化2



50

(R 1 および R 2 のそれぞれは、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちいずれかである。 M 1 および M 2 のそれぞれは、水素およびアルカリ金属元素のうちいずれかである。 n は、 2 以上の整数である。 n 1 および n 2 のそれぞれは、 2、 3 または 4 である。)

【 0 0 3 8 】

負極活物質層 1 2 B の形成方法は、特に限定されないが、塗布法、気相法、液相法、溶射法および焼成法（焼結法）などのうちいずれか 1 種類または 2 種類以上である。

【 0 0 3 9 】

(負極活物質)

負極活物質の種類は、特に限定されないが、炭素材料および金属系材料などである。炭素材料は、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素および黒鉛などである。この黒鉛は、天然黒鉛でもよいし、人造黒鉛でもよいし、双方でもよい。金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を構成元素として含んでおり、より具体的には、ケイ素およびスズなどを構成元素として含んでいる。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよいし、それらの 2 種類以上の混合物でもよい。

10

【 0 0 4 0 】

ケイ素およびスズのうち的一方または双方を構成元素として含む金属系材料の具体例は、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$ または $0.2 < v < 1.4$)、 $LiSiO$ 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ および Mg_2Sn などである。

20

【 0 0 4 1 】

(ヒドロキシカルボン酸化合物)

ヒドロキシカルボン酸化合物は、第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物だけを含んでいてもよいし、第 2 ヒドロキシカルボン酸化合物だけを含んでいてもよいし、双方を含んでいてもよい。

【 0 0 4 2 】

負極 1 2 (負極活物質層 1 2 B) がヒドロキシカルボン酸化合物を含んでいるのは、そのヒドロキシカルボン酸化合物に由来する安定な被膜が負極活物質層 1 2 B (負極活物質) を被覆するように形成されるからである。これにより、負極活物質層 1 2 B の表面において電解液の分解反応が抑制されるため、充放電時において後述する高誘電率溶媒 (ラクトン) の分解反応が抑制される。

30

【 0 0 4 3 】

(第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物)

第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物は、式 (1) から明らかなように、繰り返し単位がヒドロキシカルボン酸型の構造を有している高分子化合物である。繰り返し単位の繰り返し回数を決定する n の値は、上記したように、 2 以上であれば、特に限定されない。負極活物質層 1 2 B 中における第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である。

40

【 0 0 4 4 】

R 1 の種類は、上記したように、水素基、ハロゲン基、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のうちいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、複数の R 1 のそれぞれは、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。もちろん、複数の R 1 のうちの一部だけが互いに同じ種類の基でもよい。

【 0 0 4 5 】

ハロゲン基の種類は、特に限定されないが、具体的には、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基などのうちいずれかである。十分に安定な被膜が形成されやすくなるからである。

50

【 0 0 4 6 】

アルキル基の種類は、特に限定されないが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘプチル基などである。このアルキル基は、直鎖状でもよいし、1つ以上の側鎖を有する分岐状でもよい。アルキル基の炭素数は、特に限定されないが、中でも、1～5であることが好ましい。第1ヒドロキシカルボン酸化合物の溶解性および相溶性などが向上するからである。

【 0 0 4 7 】

ハロゲン化アルキル基は、アルキル基のうちの1つ以上の水素基がハロゲン基により置換された基であり、そのハロゲン基に関する詳細は、上記した通りである。すなわち、ハロゲン化アルキル基は、フッ素基、塩素基、臭素基およびヨウ素基のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。アルキル基に関する詳細は、上記した通りである。すなわち、ハロゲン化アルキル基の炭素数は、上記した理由により、1～5であることが好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

ただし、炭素鎖部(- C R₁₂ -)の繰り返し回数を決定するn₁の値は、上記したように、2、3または4のいずれかである。このため、第1ヒドロキシカルボン酸化合物は、最少で4個のR₁を含んでいると共に、最多で8個のR₁を含んでいる。

【 0 0 4 9 】

(第2ヒドロキシカルボン酸化合物)

第2ヒドロキシカルボン酸化合物は、式(2)から明らかなように、ヒドロキシカルボン酸型の構造を有する単量体である。負極活物質層12B中における第2ヒドロキシカルボン酸化合物の含有量は、特に限定されないため、任意に設定可能である

20

【 0 0 5 0 】

R₂(ハロゲン基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基および炭素数)に関する詳細は、R₁に関する詳細と同様である。すなわち、複数のR₂のそれぞれは、互いに同じ種類の基でもよいし、互いに異なる種類の基でもよい。もちろん、複数のR₂のうちの一部だけが互いに同じ種類の基でもよい。

【 0 0 5 1 】

ただし、炭素鎖部(- C R₂₂ -)の繰り返し回数を決定するn₂の値は、2、3または4のいずれかである。このため、第2ヒドロキシカルボン酸化合物は、最少で4個のR₂を含んでいると共に、最多で8個のR₂を含んでいる。

30

【 0 0 5 2 】

M₁およびM₂のそれぞれの種類は、上記したように、水素基およびアルカリ金属元素のうちのいずれかであれば、特に限定されない。すなわち、M₁およびM₂のそれぞれは、互いに同じ種類でもよいし、互いに異なる種類でもよい。でもよい。

【 0 0 5 3 】

アルカリ金属元素の種類は、特に限定されないが、具体的には、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)およびカリウム(K)のうちのいずれかである。十分に安定な被膜が形成されやすくなるからである。

40

【 0 0 5 4 】

(ヒドロキシカルボン酸化合物の具体例)

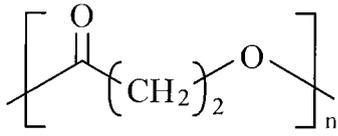
第1ヒドロキシカルボン酸化合物の具体例は、式(1-1)～式(1-10)のそれぞれで表される化合物などである。第2ヒドロキシカルボン酸化合物の具体例は、式(2-1)～式(2-12)のそれぞれで表される化合物などである。

【 0 0 5 5 】

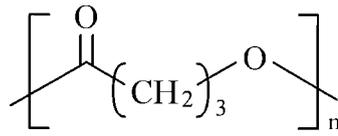
50

【化 3】

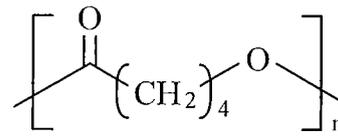
化3



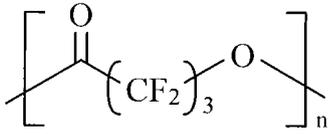
(1-1)



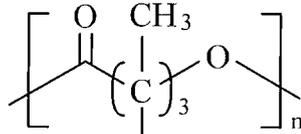
(1-2)



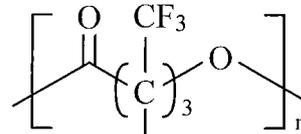
(1-3)



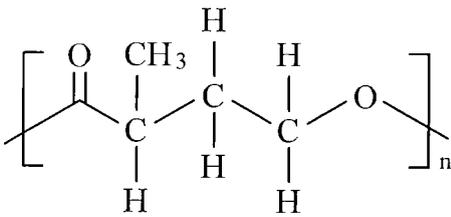
(1-4)



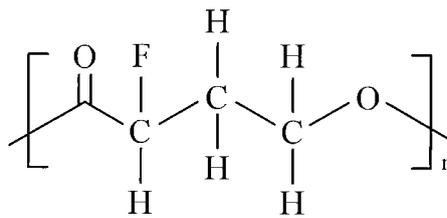
(1-5)



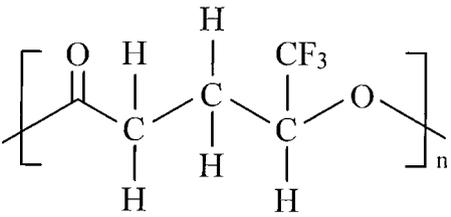
(1-6)



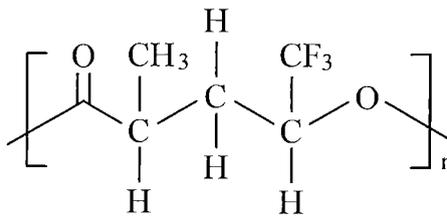
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

【 0 0 5 6 】

10

20

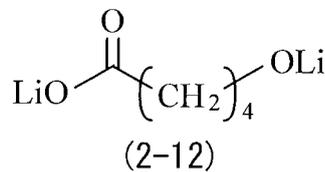
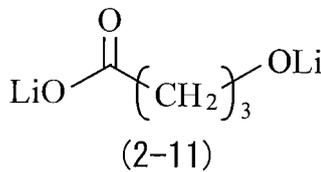
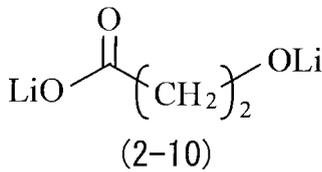
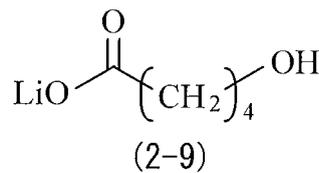
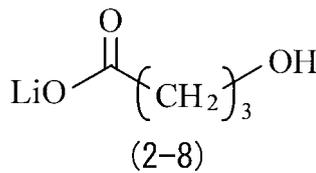
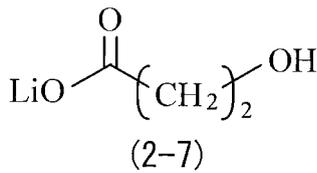
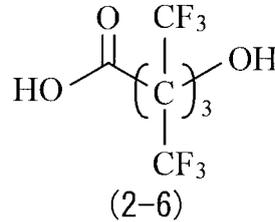
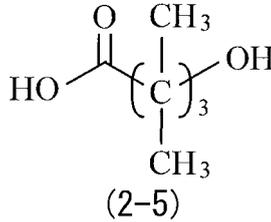
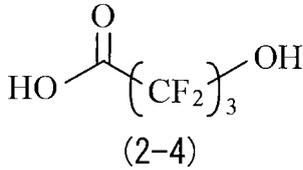
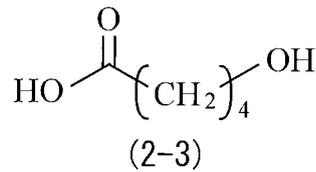
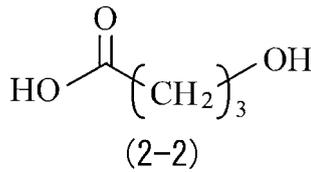
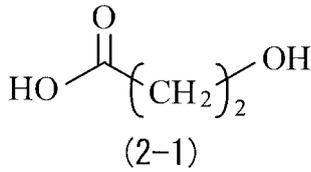
30

40

50

【化4】

化4



【0057】

[セパレータ]

セパレータ13は、図2に示したように、正極11と負極12との間に介在している。このセパレータ13は、正極11と負極12との接触到起因する短絡を防止しながらリチウムを通過させる絶縁性の多孔質膜であり、1種類の多孔質膜からなる単層膜でもよいし、1種類または2種類以上の多孔質膜が互いに積層された多層膜でもよい。ここでは、単層膜(単層型)のセパレータ13を用いている。この多孔質膜は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどの高分子化合物のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

【0058】

[電解質層]

電解質層14は、電解液と、その電解液を保持する高分子化合物とを含んでいるため、その電解質層14中では、電解液が高分子化合物により保持されている。電解質層14を用いることにより、電解液をそのまま用いる場合と比較して、高いイオン伝導率(例えば、室温で1mS/cm以上)が得られると共に、電解液の漏液が防止される。

【0059】

(電解液)

電解液は、溶媒および電解質塩を含んでいる。溶媒の種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよいと共に、電解質塩の種類は、1種類だけでもよいし、2種類以上でもよい。

【0060】

(溶媒)

溶媒は、非水溶媒(有機溶剤)を含んでおり、その非水溶媒を含んでいる電解液は、いわゆる非水電解液である。この溶媒は、高誘電率溶媒を含んでいる。ここで説明した高誘

10

20

30

40

50

電率溶媒とは、高い比誘電率を有する溶媒であり、より具体的には、 -30 以上 60 未満の温度範囲において 20 以上の非誘電率を有する溶媒である。この高誘電率溶媒は、環状カルボン酸エステルであるラクトンを含んでおり、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量は、 65 重量%～ 100 重量%である。

【0061】

溶媒が高誘電率溶媒（ラクトン）を含んでいるのは、電解質塩の解離性が向上すると共に、リチウムイオンの移動度も向上するからである。また、高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が上記した範囲内であるのは、高誘電率溶媒の種類および含有量が適正化されるため、電解質塩の解離性がより向上すると共に、リチウムイオンの移動度もより向上するからである。この場合には、特に、上記したように、負極 12 （負極活物質層 $12B$ ）の表面において高誘電率溶媒（ラクトン）の分解反応が抑制されるため、反応性が高いラクトンを用いても、そのラクトンの分解反応が安定かつ継続的に抑制される。これにより、充放電を繰り返しても、電解質塩の解離性が継続的に向上すると共に、リチウムイオンの移動度も継続的に向上する。

10

【0062】

ラクトンの種類は、特に限定されないが、具体的には、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 δ -クロトノラクトン、 4 -ヒドロキシ- 2 -メチル- 2 -ブテン酸- γ -ラクトン、 γ -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -アンゲリカラクトン、 $1,4$ -ジオキサン- 2 -オン、 3 -メチル- $2(5H)$ -フラノン、 γ -バレロラクトンおよび δ -バレロラクトンなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。電解質塩の解離性が十分に向上すると共に、リチウムイオンの移動度も十分に向上するからである。

20

【0063】

上記した高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量（ 65 重量%～ 100 重量%）から明らかなように、高誘電率溶媒は、ラクトンだけでもよいし、そのラクトンと共に他の化合物（ラクトン以外の化合物）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでもよい。この他の化合物の種類は、ラクトンと同様に高い比誘電率（ >20 ）を有する材料であれば、特に限定されないが、具体的には、環状炭酸エステルなどである。この環状炭酸エステルは、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどである。

【0064】

なお、溶媒は、上記した高誘電率溶媒と共に、低粘度溶媒（粘度 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでもよい。この低粘度溶媒の種類は、特に限定されないが、具体的には、鎖状炭酸エステルおよび鎖状カルボン酸エステルなどである。鎖状炭酸エステルは、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルなどであると共に、鎖状カルボン酸エステルは、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルおよびトリメチル酢酸エチルなどである。

30

【0065】

また、溶媒は、さらに、添加剤のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでもよい。この添加剤は、不飽和環状炭酸エステル、ハロゲン化炭酸エステル、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、酸無水物、リン酸エステル、ニトリル化合物およびイソシアネート化合物などである。電解液の化学的安定性が向上するからである。

40

【0066】

具体的には、不飽和環状炭酸エステルは、 $1,3$ -ジオキソール- 2 -オン（VC）、 4 -ビニル- $1,3$ -ジオキソラン- 2 -オンおよび 4 -メチレン- $1,3$ -ジオキソラン- 2 -オンなどである。

【0067】

ハロゲン化炭酸エステルは、 4 -フルオロ- $1,3$ -ジオキソラン- 2 -オン（FEC）および $4,5$ -ジフルオロ- $1,3$ -ジオキソラン- 2 -オンなどである。

【0068】

スルホン酸エステルは、 $1,2$ -オキサチオラン- $2,2$ -ジオキシド、 3 -メチル- $1,2$ -オキサチオラン- $2,2$ -ジオキシド、 $1,2$ -オキサチアン- $2,2$ -ジオキ

50

シド、5 H - 1, 2 - オキサチオール - 2, 2 - ジオキシドおよびメタンスルホン酸プロパルギルエステルなどである。

【0069】

硫酸エステルは、1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2, 2 - ジオキシド、1, 3, 2 - ジオキサチオン - 2, 2 - ジオキシド、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、ビス((2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル) メチル) サルフェート、1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトール、1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - D, L - スレイトール、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、ビス((2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル) メチル) サルフェート、1, 2 : 3, 4 - ジ - O - スルファニル - メゾ - エリスリトール、4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン、4 - エチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオランおよびビス((2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 4 - イル) メチル) サルフェートなどである。

10

【0070】

亜硫酸エステルは、1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2 - オキシドおよび4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2 - オキシドなどである。

20

【0071】

酸無水物は、ジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物およびスルホン酸カルボン酸無水物などである。酸無水物の構造は、環状でもよいし、鎖状でもよい。ただし、環状の酸無水物は、鎖状の酸無水物よりも高い反応性を有するため、電解液の化学的安定性をより向上させる。しかしながら、鎖状の酸無水物も電解液の化学的安定性を向上させるため、環状の酸無水物に限られず、鎖状の酸無水物も使用可能である。

【0072】

ジスルホン酸無水物は、1, 2 - エタンジスルホン酸無水物、1, 3 - プロパンジスルホン酸無水物およびヘキサフルオロ - 1, 3 - プロパンジスルホン酸無水物などである。ジカルボン酸無水物は、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物および1, 4 - ジオキサン - 2, 6 - ジオンなどである。スルホン酸カルボン酸無水物は、2 - スルホ安息香酸無水物、2, 2 - ジオキソオキサチオラン - 5 - オンおよび1, 2 - オキサチアン - 6 - オン - 2, 2 - ジオキシドなどである。

30

【0073】

リン酸エステルは、リン酸トリエチルなどである。ニトリル化合物は、アセトニトリル、オクタンニトリル、ベンゾニトリル、フタロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、セバコニトリル、1, 3, 6 - ヘキサントリカルボニトリル、3, 3' - オキシジプロピオニトリル、3 - ブトキシプロピオニトリル、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル、1, 2, 2, 3 - テトラシアノプロパン、テトラシアノエチレン、フマロニトリル、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、シクロペンタンカルボニトリル、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリルおよび1, 3 - ビス(ジシアノメチリデン)インダンなどである。イソシアネート化合物は、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

40

【0074】

中でも、添加剤は、不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化炭酸エステルのうち的一方または双方であることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するため、充放電時において電解液が分解されにくくなるからである。

【0075】

また、添加剤は、硫黄(S)を構成元素として含む化合物および酸無水物であることが好ましい。具体的には、添加剤は、スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル

50

、ジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物およびスルホン酸カルボン酸無水物であることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するため、充放電時において電解液が分解されにくくなるからである。

【0076】

また、添加剤は、ニトリル化合物であることが好ましい。電解液の化学的安定性が向上するため、充放電時において電解液が分解されにくくなるからである。

【0077】

(電解質塩)

電解質塩は、リチウム塩などの軽金属塩のうちのいずれか1種類または2種類以上である。このリチウム塩は、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム(LiN(FSO₂)₂)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド(LiC(CF₃SO₂)₃)およびビス(オキサラト)ホウ酸リチウム(LiB(C₂O₄)₂)などである。電解質塩の含有量は、特に限定されないが、溶媒に対して0.3mol/kg~3.0mol/kgである。高いイオン伝導性が得られるからである。

10

【0078】

[複数の無機酸化物粒子]

複数の無機酸化物粒子は、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)および型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

20

【0079】

上記した「酸化アルミニウム」の前に付された一連の記号(, , , , ,)は、酸化アルミニウム(いわゆるアルミナ)の結晶構造を表している。すなわち、ここで挙げた一連の酸化アルミニウムは、型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)および型酸化アルミニウム(-Al₂O₃)を除いた一連の酸化アルミニウムであり、型結晶構造および型結晶構造以外の結晶構造を有している。

30

【0080】

複数の無機酸化物粒子が酸化ジルコニウムなどのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる理由は、以下の通りである。

【0081】

二次電池の内部において発生した熱が複数の無機酸化物粒子により放熱されるからである。特に、型酸化アルミニウムは、酸化ジルコニウムなどの熱伝導率よりも著しく高い熱伝導率を有している。これにより、充放電時において二次電池の内部温度が上昇しにくくなるため、電解液が分解しにくくなる。

【0082】

また、正極11および負極12のそれぞれにおいて分解された生成物(分解生成物)のうち、電解質層14(電解液)中に溶出する成分が複数の無機酸化物粒子の表面に吸着されるからである。これにより、正極11および負極12のそれぞれの表面に、電気抵抗の上昇要因となる低質の被膜が形成されにくくなるため、二次電池の電気抵抗が上昇しにくくなる。

40

【0083】

ただし、複数の無機酸化物粒子の平均粒径、具体的にはメジアン径(D50)は、1μm以下である。複数の無機酸化物粒子の比表面積が増加するため、その複数の無機酸化物粒子のそれぞれの表面に分解生成物が吸収しやすくなるからである。これにより、二次電池の電気抵抗が上昇することを十分に抑制しながら、その二次電池の内部温度が十分に上昇しにくくなる。よって、充放電時において二次電池の電気抵抗が担保されながら電解液

50

が分解しにくくなる。

【 0 0 8 4 】

上記したように、複数の無機酸化物粒子は、巻回電極体 1 0 を構成する一連の構成要素のうちいずれかに含まれている。すなわち、複数の無機酸化物粒子は、正極 1 1、負極 1 2、セパレータ 1 3 および電解質層 1 4 のうちのいずれか 1 つまたは 2 つ以上に含まれている。具体的には、ここでは、電解質層 1 4 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる。このため、複数の無機酸化物粒子は、電解質層 1 4 中において分散されている。

【 0 0 8 5 】

この場合には、正極 1 1 とセパレータ 1 3 との間に介在している電解質層 1 4 だけが複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよいし、負極 1 2 とセパレータ 1 3 との間に介在している電解質層 1 4 だけが複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよいし、双方の電解質層 1 4 が複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよい。ここでは、双方の電解質層 1 4 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる。

10

【 0 0 8 6 】

[正極リードおよび負極リード]

正極リード 1 6 は、正極 1 1 (正極集電体 1 1 A) に接続されていると共に、負極リード 1 7 は、負極 1 2 (負極集電体 1 2 A) に接続されている。この正極リード 1 6 は、アルミニウムなどの導電性材料のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいると共に、負極リード 1 7 は、銅、ニッケルおよびステンレスなどの導電性材料のうちいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。正極リード 1 6 および負極リード 1 7 のそれぞれの形状は、薄板状および網目状などである。

20

【 0 0 8 7 】

< 1 - 1 - 2 . 動作 >

この二次電池は、以下で説明するように動作する。充電時には、正極 1 1 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解質層 1 4 を介して負極 1 2 に吸蔵される。一方、放電時には、負極 1 2 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解質層 1 4 を介して正極 1 1 に吸蔵される。

【 0 0 8 8 】

< 1 - 1 - 3 . 製造方法 >

二次電池を製造する場合には、以下で説明する手順により、正極 1 1、負極 1 2 および電解質層 1 4 を作製したのち、二次電池を組み立てる。

30

【 0 0 8 9 】

[正極の作製]

最初に、正極活物質と、必要に応じて正極結着剤および正極導電剤などとを混合することにより、正極合剤とする。続いて、有機溶剤などに正極合剤を投入することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製する。最後に、正極集電体 1 1 A の両面に正極合剤スラリーを塗布することにより、正極活物質層 1 1 B を形成する。こののち、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 1 1 B を圧縮成型してもよい。この場合には、正極活物質層 1 1 B を加熱してもよいし、圧縮成型を複数回繰り返してもよい。これにより、正極集電体 1 1 A の両面に正極活物質層 1 1 B が形成されるため、正極 1 1 が作製される。

40

【 0 0 9 0 】

[負極の作製]

上記した正極 1 1 の作製手順と同様の手順により、負極集電体 1 2 A の両面に負極活物質層 1 2 B を形成する。具体的には、負極活物質と、ヒドロキシカルボン酸化合物と、必要に応じて負極結着剤および負極導電剤などとを混合することにより、負極合剤としたのち、有機溶剤などに負極合剤を投入することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製する。この場合には、上記したように、第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物だけを用いてもよいし、第 2 ヒドロキシカルボン酸化合物だけを用いてもよいし、双方を用いてもよい。続いて、負極集電体 1 2 A の両面に負極合剤スラリーを塗布することにより、負極活物質層 1 2 B を形成する。こののち、負極活物質層 1 2 B を圧縮成型してもよい。これによ

50

り、負極集電体 1 2 A の両面に負極活物質層 1 2 B が形成されるため、負極 1 2 が作製される。

【 0 0 9 1 】

[電解質層の作製]

最初に、高誘電率溶媒を含む溶媒に電解質塩を加えることにより、電解液を調製する。この場合には、上記したように、高誘電率溶媒がラクトンを含むと共に、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 6 5 重量% ~ 1 0 0 重量%となるようにする。続いて、電解液と、高分子化合物と、複数の無機酸化物粒子と、必要に応じて粘度調整用の追加溶媒とを混合することにより、塗布溶液を調製する。この場合には、上記したように、複数の無機酸化物粒子が酸化ジルコニウムなどを含むと共に 1 μ m 以下のメジアン径 (D 5 0) を有するようにする。追加溶媒の種類は、特に限定されない。最後に、正極 1 1 (正極活物質層 1 1 B) の表面に塗布溶液を塗布することにより、電解質層 1 4 を形成すると共に、負極 1 2 (負極活物質層 1 2 B) の表面に塗布溶液を塗布することにより、電解質層 1 4 を形成する。

10

【 0 0 9 2 】

[二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などを用いて正極 1 1 (正極集電体 1 1 A) に正極リード 1 6 を接続させると共に、溶接法などを用いて負極 1 2 (負極集電体 1 2 A) に負極リード 1 7 を接続させる。続いて、電解質層 1 4 が形成された正極 1 1 と電解質層 1 4 が形成された負極 1 2 とをセパレータ 1 3 を介して互いに積層させたのち、その正極 1 1、負極 1 2、セパレータ 1 3 および電解質層 1 4 を巻回させることにより、巻回電極体 1 0 を作製する。最後に、窪み部 2 0 U の内部に巻回電極体 1 0 を収容すると共に、フィルム 2 0 を折り畳んだのち、熱融着法などを用いてフィルム 2 0 (融着層) のうちの 3 辺の外周縁部同士を互いに接着させることにより、袋状のフィルム 2 0 の内部に巻回電極体 1 0 を収納する。この場合には、フィルム 2 0 と正極リード 1 6 との間に密着フィルム 2 1 を挿入すると共に、フィルム 2 0 と負極リード 1 7 との間に密着フィルム 2 2 を挿入する。これにより、フィルム 2 0 の内部に巻回電極体 1 0 が封入されるため、ラミネートフィルム型の二次電池が完成する。

20

【 0 0 9 3 】

< 1 - 1 - 4 . 作用および効果 >

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、以下の構成を有している。負極 1 2 は、ヒドロキシカルボン酸化合物を含んでいる。電解質層 1 4 中の電解液は、高誘電率溶媒 (ラクトン) を含んでおり、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量は、6 5 重量% ~ 1 0 0 重量%である。電解質層 1 4 は、複数の無機酸化物粒子 (酸化ジルコニウムなど) を含んでおり、その複数の無機酸化物粒子のメジアン径 (D 5 0) は、1 μ m 以下である。

30

【 0 0 9 4 】

この場合には、上記したように、ヒドロキシカルボン酸化合物に由来する安定な被膜が負極活物質層 1 2 B (負極活物質) を被覆するように形成されるため、その負極 1 2 の表面において電解液 (ラクトン) が分解されにくくなる。これにより、充放電を繰り返してもラクトンが残存しやすくなるため、電解質塩の解離性が継続的に向上すると共にリチウムイオンの移動度も継続的に向上する。

40

【 0 0 9 5 】

しかも、充放電時において発生した熱が小粒径を有する複数の無機酸化物粒子により放熱されるため、電解質層 1 4 の電気抵抗が上昇しにくくなると共に、その二次電池の内部温度が上昇しにくくなる。これにより、充放電時において、二次電池の電気抵抗が担保されながら、電解液 (ラクトン) がより分解されにくくなる。

【 0 0 9 6 】

また、分解生成物のうちの溶出成分が複数の無機酸化物粒子の表面に吸着されるため、正極 1 1 および負極 1 2 のそれぞれの表面に低質の被膜が形成されにくくなる。これによ

50

り、二次電池の電気抵抗が上昇しにくくなる。

【0097】

よって、高温環境などの厳しい環境中において充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

【0098】

特に、ヒドロキシカルボン酸化合物の構成に関して、ハロゲン基がフッ素基などであると共に、ハロゲン化アルキル基がフッ素基などを含んでいれば、十分に安定な被膜が形成されやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0099】

また、アルキル基およびハロゲン化アルキル基のそれぞれの炭素数が1～5であれば、10

【0100】

また、アルカリ金属元素がリチウムなどであれば、十分に安定な被膜が形成されやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0101】

また、ラクトンが - プチロラクトンなどであれば、電解質塩の解離性が十分に向上すると共にリチウムイオンの移動度も十分に向上するため、より高い効果を得ることができる。

【0102】

また、電解質層14が複数の無機酸化物粒子を含んでいることにより、上記した複数の無機酸化物粒子の放熱機能が電解質層14を備えた巻回電極体10において安定に発揮されるため、より高い効果を得ることができる。20

【0103】

また、電解質層14中の電解液が不飽和環状炭酸エステルなどを含んでいれば、充放電時において電解液が分解されにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0104】

また、電解質層14（電解液）が、スルホン酸無水物などを含んでいれば、充放電時において電解液が分解されにくくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0105】

また、電解質層14（電解液）がニトリル化合物を含んでいれば、充放電時において電解液が分解されにくくなるため、より高い効果を得ることができる。30

【0106】

また、二次電池がリチウムイオン二次電池であれば、リチウムの吸蔵および放出を利用して十分な電池容量が安定に得られるため、より高い効果を得ることができる。

【0107】

< 1 - 2 . 円筒型 >

次に、電池素子を収納するための外装部材として、剛性を有する電池缶41を用いた円筒型の二次電池に関して説明する。

【0108】

< 1 - 2 - 1 . 構成 >

図3は、円筒型の二次電池の断面構成を表している。以下の説明では、随時、既に説明したラミネートフィルム型の二次電池の構成要素（図2）を引用する。40

【0109】

この二次電池では、図3に示したように、円筒状の電池缶41の内部に、一对の絶縁板42, 43と、巻回型の電池素子（巻回電極体30）とを備えており、その巻回電極体30には、正極リード35および負極リード36が接続されている。

【0110】

[電池缶]

電池缶41は、一端部が閉鎖されると共に他端部が開放された中空構造を有しており、50

鉄、アルミニウムおよびそれらの合金などの金属材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。電池缶41の表面には、ニッケルなどが鍍金されていてもよい。絶縁板42, 43は、互いに巻回電極体30を挟むように配置されていると共に、その巻回電極体30の巻回周面に対して交差する方向に延在している。

【0111】

電池缶41の開放端部には、電池蓋44、安全弁機構45および熱感抵抗素子(PTC素子)46が絶縁性のガスケット47を介してかしめられている。このため、電池缶41の開放端部は密閉されている。電池蓋44は、電池缶41の形成材料と同様の材料を含んでいる。安全弁機構45およびPTC素子46は、電池蓋44の内側に設けられており、その安全弁機構45は、PTC素子46を介して電池蓋44と電氣的に接続されている。この安全弁機構45では、内部短絡および外部加熱などに起因して電池缶41の内圧が一定以上になると、ディスク板45Aが反転するため、電池蓋44と巻回電極体30との電氣的接続が切断される。大電流に起因する異常な発熱を防止するために、PTC素子46の抵抗は温度の上昇に応じて増加する。ガスケット47の表面には、アスファルトなどが塗布されていてもよい。

10

【0112】

[巻回電極体]

巻回電極体30は、正極31と、負極32と、セパレータ33と、電解質層34とを備えている。この巻回電極体30は、セパレータ33および電解質層34を介して正極31および負極32が互いに積層されたのち、その正極31、負極32、セパレータ33および電解質層34が巻回された構造体である。電解質層34は、正極31とセパレータ33との間に介在していると共に、負極32とセパレータ33との間に介在している。正極リード35は、正極31(正極集電体31A)に接続されていると共に、負極リード36は、負極32(負極集電体32A)に接続されている。

20

【0113】

巻回電極体30の巻回中心に設けられた空間には、センターピン37が挿入されている。ただし、センターピン37は、省略されてもよい。正極リード35は、アルミニウムなどの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、安全弁機構45を介して電池蓋44と電氣的に接続されている。負極リード36は、銅、ニッケルおよびステンレス(SUS)などの導電性材料のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでおり、電池缶41と電氣的に接続されている。正極リード35および負極リード36のそれぞれの形状は、薄板状および網目状などである。

30

【0114】

[正極、負極、セパレータおよび電解質層]

図2に示したように、正極31は、正極集電体31Aおよび正極活物質層31Bを含んでいると共に、負極32は、負極集電体32Aおよび負極活物質層32Bを含んでいる。正極集電体31A、正極活物質層31B、負極集電体32Aおよび負極活物質層32Bのそれぞれの構成は、正極集電体11A、正極活物質層11B、負極集電体12Aおよび負極活物質層12Bのそれぞれの構成と同様である。すなわち、負極32(負極活物質層32B)は、ヒドロキシカルボン酸化合物を含んでいる。

40

【0115】

セパレータ33および電解質層34のそれぞれの構成は、セパレータ13および電解質層14のそれぞれの構成と同様である。すなわち、電解質層34中の電解液は、高誘電率溶媒(ラクトン)を含んでおり、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量は、65重量%~100重量%である。また、電解質層34は、酸化ジルコニウムなどの複数の無機酸化物粒子を含んでおり、その複数の無機酸化物粒子のメジアン径(D50)は、1μm以下である。

【0116】

<1-2-2.動作>

この二次電池は、以下で説明するように動作する。充電時には、正極31からリチウム

50

が放出されると共に、そのリチウムが電解質層 3 4 を介して負極 3 2 に吸蔵される。一方、放電時には、負極 3 2 からリチウムが放出されると共に、そのリチウムが電解質層 3 4 を介して正極 3 1 に吸蔵される。

【 0 1 1 7 】

< 1 - 2 - 3 . 製造方法 >

二次電池を製造する場合には、以下で説明する手順により、正極 3 1、負極 3 2 および電解質層 3 4 を作製したのち、二次電池を組み立てる。

【 0 1 1 8 】

[正極および負極のそれぞれの作製]

正極 1 1 の作製手順と同様の手順により、正極 3 1 を作製すると共に、負極 1 2 の作製手順と同様の手順により、負極 3 2 を作製する。すなわち、正極 3 1 を作製する場合には、正極集電体 3 1 A の両面に正極活物質層 3 1 B を形成すると共に、負極 3 2 を作製する場合には、負極集電体 3 2 A の両面に負極活物質層 3 2 B を形成する。

10

【 0 1 1 9 】

[電解質層の作製]

電解質層 1 4 の作製手順と同様の手順により、電解質層 3 4 を作製する。すなわち、正極 3 1 (正極活物質層 3 1 B) の表面に塗布溶液を塗布することにより、電解質層 3 4 を形成すると共に、負極 3 2 (負極活物質層 3 2 B) の表面に塗布溶液を塗布することにより、電解質層 3 4 を形成する。

【 0 1 2 0 】

20

[二次電池の組み立て]

最初に、溶接法などを用いて正極 3 1 (正極集電体 3 1 A) に正極リード 3 5 を接続させると共に、溶接法などを用いて負極 3 2 (負極集電体 3 2 A) に負極リード 3 6 を接続させる。続いて、電解質層 3 4 が形成された正極 3 1 と電解質層 3 4 が形成された負極 3 2 とをセパレータ 3 3 を介して互いに積層させたのち、その正極 3 1、負極 3 2、セパレータ 3 3 および電解質層 3 4 を巻回させることにより、巻回電極体 3 0 を作製する。続いて、巻回電極体 3 0 の巻回中心に設けられた空間にセンターピン 3 7 を挿入する。続いて、一对の絶縁板 4 2、4 3 により巻回電極体 3 0 が挟まれた状態において、その巻回電極体 3 0 を絶縁板 4 2、4 3 と一緒に電池缶 4 1 の内部に収納する。この場合には、溶接法などを用いて正極リード 3 5 を安全弁機構 4 5 に接続させると共に、溶接法などを用いて負極リード 3 6 を電池缶 4 1 に接続させる。最後に、ガスケット 4 7 を介して電池缶 4 1 の開放端部をかしめることにより、その電池缶 4 1 の開放端部に電池蓋 4 4、安全弁機構 4 5 および P T C 素子 4 6 を取り付ける。よって、電池缶 4 1 の内部に巻回電極体 3 0 が封入されるため、円筒型の二次電池が完成する。

30

【 0 1 2 1 】

< 1 - 2 - 4 . 作用および効果 >

この円筒型の二次電池によれば、負極 3 2 および電解質層 3 4 (電解液) のそれぞれが負極 1 2 および電解質層 1 4 (電解液) のそれぞれの構成と同様の構成を有している。よって、ラミネートフィルム型の二次電池に関して説明した場合と同様の理由により、高温環境などの厳しい環境中において充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくくなるため、優れた電池特性を得ることができる。

40

【 0 1 2 2 】

円筒型の二次電池に関する他の作用および効果は、ラミネートフィルム型の二次電池に関する他の作用および効果と同様である。

【 0 1 2 3 】

< 2 . 変形例 >

次に、上記した二次電池の変形例に関して説明する。二次電池の構成は、以下で説明するように、適宜、変更可能である。ただし、以下で説明する一連の変形例のうちの任意の 2 種類以上が互いに組み合わせられてもよい。

【 0 1 2 4 】

50

[変形例 1]

図 2 では、巻回電極体 1 0 が電解質層 1 4 を備えており、その電解質層 1 4 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる。しかしながら、複数の無機酸化物粒子の含有場所は、電解質層 1 4 に限られないため、変更可能である。

【 0 1 2 5 】

具体的には、電解質層 1 4 の代わりに正極 1 1 (正極活物質層 1 1 B) が複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよい。この正極 1 1 を作製する場合には、複数の無機酸化物粒子を含む正極合剤を用いることにより、その複数の無機酸化物粒子を含む正極活物質層 1 1 B を形成する。この場合においても、正極 1 1 を備えた巻回電極体 1 0 において、上記した複数の無機酸化物粒子の放熱機能などが安定して発揮されるため、同様の効果を得ることができる。

10

【 0 1 2 6 】

なお、正極 1 1 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合には、図 2 に示したように、巻回電極体 1 0 が電解質層 1 4 を備えていてもよいし、図 2 に対応する図 4 に示したように、巻回電極体 1 0 が電解質層 1 4 を備えていなくてもよい。

【 0 1 2 7 】

正極 1 1 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合において、図 4 に示した巻回電極体 1 0 は、以下で説明することを除いて、図 2 に示した巻回電極体 1 0 の構成と同様の構成を有している。第 1 に、複数の無機酸化物粒子は、電解質層 1 4 の代わりに正極活物質層 1 1 B に含まれている。第 2 に、電解質層 1 4 は、正極 1 1 とセパレータ 1 3 との間に介在していないと共に、負極 1 2 とセパレータ 1 3 との間に介在していない。第 3 に、電解液は、正極 1 1、負極 1 2 およびセパレータ 1 3 のそれぞれに含浸されている。

20

【 0 1 2 8 】

[変形例 2]

または、電解質層 1 4 の代わりに負極 1 2 (負極活物質層 1 2 B) が複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよい。この負極 1 2 を作製する場合には、複数の無機酸化物粒子を含む負極合剤を用いることにより、その複数の無機酸化物粒子を含む負極活物質層 1 2 B を形成する。この場合においても、負極 1 2 を備えた巻回電極体 1 0 において、上記した複数の無機酸化物粒子の放熱機能などが安定して発揮されるため、同様の効果を得ることができる。

30

【 0 1 2 9 】

なお、負極 1 2 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合には、図 2 に示したように、巻回電極体 1 0 が電解質層 1 4 を備えていてもよいし、図 2 に対応する図 4 に示したように、巻回電極体 1 0 が電解質層 1 4 を備えていなくてもよい。

【 0 1 3 0 】

負極 1 2 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合において、図 4 に示した巻回電極体 1 0 は、以下で説明することを除いて、図 2 に示した巻回電極体 1 0 と同様の構成を有している。第 1 に、複数の無機酸化物粒子は、電解質層 1 4 の代わりに負極活物質層 1 2 B に含まれている。第 2 に、電解質層 1 4 は、正極 1 1 とセパレータ 1 3 との間に介在していないと共に、負極 1 2 とセパレータ 1 3 との間に介在していない。第 3 に、電解液は、正極 1 1、負極 1 2 およびセパレータ 1 3 のそれぞれに含浸されている。

40

【 0 1 3 1 】

[変形例 3]

または、図 2 に対応する図 5 に示したように、電解質層 1 4 の代わりにセパレータ 1 3 (高分子化合物層 1 3 B) が複数の無機酸化物粒子を含んでいてもよい。

【 0 1 3 2 】

このセパレータ 1 3 は、上記した高分子化合物層 1 3 B を含む積層型のセパレータである。具体的には、セパレータ 1 3 は、多孔質層 1 3 A と共に、その多孔質層 1 3 A の上に設けられた高分子化合物層 1 3 B とを含んでいる。この高分子化合物層 1 3 B は、多孔質層 1 3 A の両面に設けられていてもよいし、多孔質層 1 3 A の片面だけに設けられていて

50

もよい。ここでは、高分子化合物層 13 B は、多孔質層 13 A の両面に設けられている。正極 11 および負極 12 のそれぞれに対するセパレータ 13 の密着性が向上するため、巻回電極体 10 の位置ずれが発生しにくくなるからである。これにより、電解液の分解反応などが発生しても、二次電池が膨れにくくなる。

【0133】

多孔質層 13 A は、上記した多孔質膜であり、絶縁性を有している。高分子化合物層 13 B は、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子化合物のうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。

【0134】

このセパレータ 13 を作製する場合には、高分子化合物と、複数の無機酸化物粒子と、必要に応じて粘度調整用の追加溶媒とを混合することにより、塗布溶液を調製する。この場合には、上記したように、複数の無機酸化物粒子が酸化ジルコニウムなどを含むと共に 1 μm 以下のメジアン径 (D50) を有するようにする。こののち、多孔質層 13 A の両面に塗布溶液を塗布することにより、高分子化合物層 13 B を形成する。

10

【0135】

この場合においても、セパレータ 13 を備えた巻回電極体 10 において、上記した複数の無機酸化物粒子の放熱機能が安定して発揮されるため、同様の効果を得ることができる。

【0136】

なお、セパレータ 13 (高分子化合物層 13 B) が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合には、図 5 に示したように、巻回電極体 10 が電解質層 14 を備えていなくてもよい。または、ここでは具体的に図示しないが、セパレータ 13 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合において、巻回電極体 10 が電解質層 14 を備えていてもよい。

20

【0137】

[変形例 4]

図 2 では、巻回電極体 10 がセパレータ 13 と共に電解質層 14 を備えている。しかしながら、巻回電極体 10 が電解質層 14 を備えている場合には、図 2 に対応する図 6 に示したように、巻回電極体 10 がセパレータ 13 を備えておらず、すなわちセパレータ 13 が省略されてもよい。これにより、正極 11 の表面に設けられた電解質層 14 と負極 12 の表面に設けられた電解質層 14 とは、互いに隣接されているため、正極 11 および負極 12 は、2 層の電解質層 14 を介して互いに離間されている。

30

【0138】

ただし、正極 11 の表面に設けられた電解質層 14 および負極 12 の表面に設けられた電解質層 14 のうちのいずれか一方は、省略されてもよい。正極 11 および負極 12 は、1 層の電解質層 14 を介して互いに離間されていてもよい。

【0139】

この場合には、巻回電極体 10 がセパレータ 13 を備えていないため、複数の無機酸化物粒子は、正極 11、負極 12 および電解質層 14 のうちのいずれかに含まれている。この場合においても、上記した複数の無機酸化物粒子の放熱機能が巻回電極体 10 において安定して発揮されるため、同様の効果を得ることができる。

【0140】

[変形例 5]

ここで、複数の無機酸化物粒子の含有場所に関して整理すると、以下で説明する通りである。

40

【0141】

巻回電極体 10 がセパレータ 13 を含んでいる場合には、複数の無機酸化物粒子は、正極 11 (正極活物質層 11 B)、負極 12 (負極活物質層 12 B)、セパレータ 13 (高分子化合物層 13 B) および電解質層 14 のうちのいずれかに含まれている。ただし、複数の無機酸化物粒子は、正極 11、負極 12、セパレータ 13 および電解質層 14 のうちの任意の 2 種類以上に含まれていてもよい。

【0142】

50

巻回電極体 10 がセパレータ 13 を含んでいない場合には、複数の無機酸化物粒子は、正極 11（正極活物質層 11B）、負極 12（負極活物質層 12B）および電解質層 14 のうちのいずれかに含まれている。ただし、複数の無機酸化物粒子は、正極 11、負極 12 および電解質層 14 のうちの任意の 2 種類以上に含まれていてもよい。

【0143】

いずれの場合においても、巻回電極体 10 において複数の無機酸化物粒子の放熱機能が発揮されるため、同様の効果を得ることができる。

【0144】

[変形例 6]

図 1 および図 2 では、巻回型の電池素子（巻回電極体 10）を用いた。しかしながら、図 1 に対応する図 7 および図 2 に対応する図 8 に示したように、巻回電極体 10 の代わりに積層型の電池素子（積層電極体 50）を用いてもよい。

10

【0145】

図 7 および図 8 に示したラミネートフィルム型の二次電池は、巻回電極体 10（正極 11、負極 12、セパレータ 13 および電解質層 14）、正極リード 16 および負極リード 17 の代わりに、積層電極体 50（正極 51、負極 52、セパレータ 53 および電解質層 54）、正極リード 56 および負極リード 57 を備えていることを除いて、図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池と同様の構成を有している。

【0146】

正極 51、負極 52、セパレータ 53、電解質層 54、正極リード 56 および負極リード 57 のそれぞれの構成は、以下で説明することを除いて、正極 11、負極 12、セパレータ 13、電解質層 14、正極リード 16 および負極リード 17 のそれぞれの構成と同様である。

20

【0147】

積層電極体 50 では、正極 51 および負極 52 がセパレータ 53 および電解質層 54 を介して交互に積層されている。正極 51、負極 52、セパレータ 53 および電解質層 54 の積層数は、特に限定されない。ここでは、複数の正極 51 および複数の負極 52 が複数のセパレータ 53 および複数の電解質層 54 を介して交互に積層されている。正極 51 は、正極集電体 51A および正極活物質層 51B を含んでいると共に、負極 52 は、負極集電体 52A および負極活物質層 52B を含んでいる。

30

【0148】

ただし、図 7 および図 8 に示したように、正極集電体 51A は、正極活物質層 51B が形成されていない突出部 51AT を含んでいると共に、負極集電体 52A は、負極活物質層 52B が形成されていない突出部 52AT を含んでいる。この突出部 52AT は、突出部 51AT と重ならない位置に配置されている。複数の突出部 51AT は、互いに接合されることにより、1 本のリード状の接合部 51Z を形成していると共に、複数の突出部 52AT は、互いに接合されることにより、1 本のリード状の接合部 52Z を形成している。正極リード 56 は、接合部 51Z に接続されていると共に、負極リード 57 は、接合部 52Z に接続されている。

【0149】

図 7 および図 8 に示したラミネートフィルム型の二次電池の製造方法は、巻回電極体 10（正極リード 16 および負極リード 17）の代わりに積層電極体 50（正極リード 56 および負極リード 57）を作製することを除いて、図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池の製造方法と同様である。

40

【0150】

積層電極体 50 を作製する場合には、最初に、正極集電体 51A（突出部 51AT を除く。）の両面に正極活物質層 51B が形成された正極 51 を作製すると共に、負極集電体 52A（突出部 52AT を除く。）の両面に負極活物質層 52B が形成された負極 52 を作製する。続いて、正極 51（正極活物質層 51B）の表面に電解質層 54 を形成すると共に、負極 52（負極活物質層 52B）の表面に電解質層 54 を形成する。続いて、複数

50

のセパレータ 5 3 および複数の電解質層 5 4 を介して複数の正極 5 1 および複数の負極 5 2 を交互に積層させることにより、積層電極体 5 0 を作製する。続いて、溶接法などを用いて複数の突出部 5 1 A T を互いに接合させることにより、接合部 5 1 Z を形成すると共に、溶接法などを用いて複数の突出部 5 2 A T を互いに接合させることにより、接合部 5 2 Z を形成する。続いて、溶接法などを用いて突出部 5 1 A T に正極リード 5 6 を接続させると共に、溶接法などを用いて突出部 5 2 A T に負極リード 5 7 を接続させる。

【 0 1 5 1 】

この積層電極体 5 0 を用いた場合においても、巻回電極体 1 0 を用いた場合と同様の効果を得ることができる。

【 0 1 5 2 】

[変形例 7]

図 1 および図 2 に示したラミネートフィルム型の二次電池において、正極リード 1 6 の数および負極リード 1 7 の数は、特に限定されない。すなわち、正極リード 1 6 の数は、1 つだけに限られず、2 つ以上でもよいと共に、負極リード 1 7 の数は、1 つだけに限られず、2 つ以上でもよい。正極リード 1 6 の数および負極リード 1 7 の数を変更した場合においても、同様の効果を得ることができる。

【 0 1 5 3 】

[変形例 8]

ここでは、ラミネートフィルム型の二次電池に変形例 1 ~ 7 を適用する場合に関して説明した。しかしながら、ラミネートフィルム型の二次電池の代わりに円筒型の二次電池に変形例 1 ~ 8 を適用してもよい。これらの場合においても、同様の効果を得ることができる。

【 0 1 5 4 】

< 3 . 二次電池の用途 >

次に、上記した二次電池の用途（適用例）に関して説明する。

【 0 1 5 5 】

二次電池の用途は、主に、駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして二次電池を利用可能である機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として用いられる二次電池は、主電源でもよいし、補助電源でもよい。主電源とは、他の電源の有無に関係なく、優先的に用いられる電源である。補助電源は、主電源の代わりに用いられる電源でもよいし、必要に応じて主電源から切り替えられる電源でもよい。二次電池を補助電源として用いる場合には、主電源の種類は二次電池に限られない。

【 0 1 5 6 】

二次電池の用途の具体例は、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む。）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに搭載される電池パックである。ペースメーカーおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む。）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。なお、二次電池の電池構造は、上記したラミネートフィルム型および円筒型でもよいし、それら以外の他の電池構造でもよい。また、電池パックおよび電池モジュールなどとして、複数の二次電池が用いられてもよい。

【 0 1 5 7 】

中でも、電池パックおよび電池モジュールは、電動車両、電力貯蔵システムおよび電動工具などの比較的大型の機器などに適用されることが有効である。電池パックは、後述するように、単電池を用いてもよいし、組電池を用いてもよい。電動車両は、二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、二次電池以外の駆動源を

10

20

30

40

50

併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である二次電池に電力が蓄積されているため、その電力を利用して家庭用の電気製品などを使用可能である。

【0158】

ここで、二次電池のいくつかの適用例に関して具体的に説明する。以下で説明する適用例の構成は、あくまで一例であるため、適宜、変更可能である。以下の適用例に用いられる二次電池の種類は、特に限定されないため、ラミネートフィルム型でもよいし、円筒型でもよい。

【0159】

< 3 - 1 . 電池パック（単電池） >

図9は、単電池を用いた電池パックのブロック構成を表している。ここで説明する電池パックは、1個の二次電池を用いた簡易型の電池パック（いわゆるソフトパック）であり、スマートフォンに代表される電子機器などに搭載される。

【0160】

この電池パックは、図9に示したように、電源61と、回路基板62とを備えている。この回路基板62は、電源61に接続されていると共に、正極端子63、負極端子64および温度検出端子（いわゆるT端子）65を含んでいる。

【0161】

電源61は、1個の二次電池を含んでいる。この二次電池では、正極リードが正極端子63に接続されていると共に、負極リードが負極端子64に接続されている。この電源61は、正極端子63および負極端子64を介して外部と接続可能であるため、その正極端子63および負極端子64を介して充放電可能である。回路基板62は、制御部66と、スイッチ67と、PTC素子68と、温度検出部69とを含んでいる。ただし、PTC素子68は省略されてもよい。

【0162】

制御部66は、中央演算処理装置（CPU：Central Processing Unit）およびメモリなどを含んでおり、電池パック全体の動作を制御する。この制御部66は、必要に応じて電源61の使用状態の検出および制御を行う。

【0163】

なお、制御部66は、電源61（二次電池）の電池電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ67を切断させることにより、電源61の電流経路に充電電流が流れないようにする。また、制御部66は、充電時または放電時において大電流が流れると、スイッチ67を切断させることにより、充電電流を遮断する。過充電検出電圧および過放電検出電圧は、特に限定されない。一例を挙げると、過充電検出電圧は、 $4.2V \pm 0.05V$ であると共に、過放電検出電圧は、 $2.4V \pm 0.1V$ である。

【0164】

スイッチ67は、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオードなどを含んでおり、制御部66の指示に応じて電源61と外部機器との接続の有無を切り換える。このスイッチ67は、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET：Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor）などを含んでおり、充放電電流は、スイッチ67のON抵抗に基づいて検出される。

【0165】

温度検出部69は、サーミスタなどの温度検出素子を含んでおり、温度検出端子65を用いて電源61の温度を測定すると共に、その温度の測定結果を制御部66に出力する。温度検出部69により測定される温度の測定結果は、異常発熱時において制御部66が充放電制御を行う場合および残容量の算出時において制御部66が補正処理を行う場合などに用いられる。

【0166】

< 3 - 2 . 電池パック（組電池） >

10

20

30

40

50

図 10 は、組電池を用いた電池パックのブロック構成を表している。以下の説明では、随時、単電池を用いた電池パック（図 9）の構成要素を引用する。

【0167】

この電池パックは、図 10 に示したように、正極端子 81 および負極端子 82 を含んでいる。具体的には、電池パックは、筐体 70 の内部に、制御部 71 と、電源 72 と、スイッチ 73 と、電流測定部 74 と、温度検出部 75 と、電圧検出部 76 と、スイッチ制御部 77 と、メモリ 78 と、温度検出素子 79 と、電流検出抵抗 80 とを備えている。

【0168】

電源 72 は、2 個以上の二次電池が互いに接続された組電池を含んでおり、その 2 個以上の二次電池の接続形式は、特に限定されない。このため、接続方式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 72 は、2 並列 3 直列となるように互いに接続された 6 個の二次電池を含んでいる。

10

【0169】

制御部 71、スイッチ 73、温度検出部 75 および温度検出素子 79 の構成は、制御部 66、スイッチ 67 および温度検出部 69（温度検出素子）の構成と同様である。電流測定部 74 は、電流検出抵抗 80 を用いて電流を測定すると共に、その電流の測定結果を制御部 71 に出力する。電圧検出部 76 は、電源 72（二次電池）の電池電圧を測定すると共に、アナログ - デジタル変換された電圧の測定結果を制御部 71 に供給する。

【0170】

スイッチ制御部 77 は、電流測定部 74 および電圧検出部 76 から入力される信号に応じてスイッチ 73 の動作を制御する。このスイッチ制御部 77 は、電池電圧が過充電検出電圧または過放電検出電圧に到達すると、スイッチ 73（充電制御スイッチ）を切断させることにより、電源 72 の電流経路に充電電流が流れないようにする。これにより、電源 72 では、放電用ダイオードを介して放電だけが可能になり、または充電用ダイオードを介して充電だけが可能になる。また、スイッチ制御部 77 は、充電時または放電時において大電流が流れると、充電電流または放電電流を遮断する。

20

【0171】

なお、スイッチ制御部 77 を省略することにより、制御部 71 がスイッチ制御部 77 の機能を兼ねてもよい。過充電検出電圧および過放電検出電圧は、特に限定されないが、単電池を用いた電池パックに関して説明した場合と同様である。

30

【0172】

メモリ 78 は、不揮発性メモリである E E P R O M（Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory）などを含んでおり、そのメモリ 78 には、制御部 71 により演算された数値および製造工程において測定された二次電池の情報（初期状態の内部抵抗、満充電容量および残容量など）などが記憶されている。

【0173】

正極端子 81 および負極端子 82 は、電池パックを用いて稼働する外部機器（ノート型のパーソナルコンピュータなど）および電池パックを充電するために用いられる外部機器（充電器など）などに接続される端子である。電源 72（二次電池）は、正極端子 81 および負極端子 82 を介して充放電可能である。

40

【0174】

< 3 - 3 . 電動車両 >

図 11 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、図 11 に示したように、筐体 83 の内部に、制御部 84 と、エンジン 85 と、電源 86 と、モータ 87 と、差動装置 88 と、発電機 89 と、トランスミッション 90 およびクラッチ 91 と、インバータ 92、93 と、各種センサ 94 とを備えている。また、電動車両は、差動装置 88 およびトランスミッション 90 に接続された前輪用駆動軸 95 および一対の前輪 96 と、後輪用駆動軸 97 および一対の後輪 98 とを備えている。

【0175】

この電動車両は、エンジン 85 およびモータ 87 のうちのいずれか一方を駆動源として

50

用いて走行可能である。エンジン 85 は、ガソリンエンジンなどの主要な動力源である。エンジン 85 を動力源とする場合には、駆動部である差動装置 88、トランスミッション 90 およびクラッチ 91 を介してエンジン 85 の駆動力（回転力）が前輪 96 および後輪 98 に伝達される。なお、エンジン 85 の回転力が発電機 89 に伝達されるため、その回転力を利用して発電機 89 が交流電力を発生させると共に、その交流電力がインバータ 93 を介して直流電力に変換されるため、その直流電力が電源 86 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 87 を動力源とする場合には、電源 86 から供給された電力（直流電力）がインバータ 92 を介して交流電力に変換されるため、その交流電力を利用してモータ 87 が駆動する。モータ 87 により電力から変換された駆動力（回転力）は、駆動部である差動装置 88、トランスミッション 90 およびクラッチ 91 を介して前輪 96 および後輪 98 に伝達される。

10

【0176】

なお、制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 87 に回転力として伝達されるため、その回転力を利用してモータ 87 が交流電力を発生させてもよい。この交流電力は、インバータ 92 を介して直流電力に変換されるため、その直流回生電力は、電源 86 に蓄積される。

【0177】

制御部 84 は、CPU などを含んでおり、電動車両全体の動作を制御する。電源 86 は、1 個または 2 個以上の二次電池を含んでおり、外部電源と接続されている。この場合には、電源 86 は、外部電源から電力を供給されることにより、電力を蓄積させてもよい。各種センサ 94 は、エンジン 85 の回転数を制御すると共に、スロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 94 は、速度センサ、加速度センサおよびエンジン回転数センサなどのうちのいずれか 1 種類または 2 種類以上を含んでいる。

20

【0178】

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合を例に挙げたが、その電動車両は、エンジン 85 を用いずに電源 86 およびモータ 87 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【0179】

< 3 - 4 . その他 >

30

ここでは具体的に図示しないが、二次電池の適用例としては他の適用例も考えられる。

【0180】

具体的には、二次電池は、電力貯蔵システムに適用可能である。この電力貯蔵システムは、一般住宅および商業用ビルなどの家屋の内部に、制御部と、1 個または 2 個以上の二次電池を含む電源と、スマートメータと、パワーハブとを備えている。

【0181】

電源は、家屋の内部に設置された冷蔵庫などの電気機器に接続されていると共に、その家屋の外部に停車されたハイブリッド自動車などの電動車両に接続可能である。また、電源は、家屋に設置された太陽光発電機などの自家発電機にパワーハブを介して接続されていると共に、スマートメータおよびパワーハブを介して外部の火力発電所などの集中型電力システムに接続されている。

40

【0182】

または、二次電池は、電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具に適用可能である。この電動工具は、ドリル部および鋸刃部などの可動部が取り付けられた筐体の内部に、制御部と、1 個または 2 個以上の二次電池を含む電源とを備えている。

【実施例】

【0183】

本技術の実施例に関して説明する。

【0184】

(実験例 1 - 1 ~ 1 - 38)

50

以下で説明するように、図 1、図 2 および図 6 に示したラミネートフィルム型の二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製したのち、その二次電池の電池特性を評価した。

【0185】

[二次電池の作製]

以下の手順により、二次電池を作製した。

【0186】

(正極の作製)

最初に、正極活物質（ LiCoO_2 ）91質量部と、正極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3質量部と、正極導電剤（黒鉛）6質量部とを混合することにより、正極合剤とした。続いて、有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）に正極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の正極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて正極集電体11A（帯状のアルミニウム箔，厚さ = $12\ \mu\text{m}$ ）の両面に正極合剤スラリーを塗布したのち、その正極合剤スラリーを乾燥させることにより、正極活物質層11Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層11Bを圧縮成型した。これにより、正極集電体11Aの両面に正極活物質層11Bが形成されたため、正極11が作製された。

10

【0187】

なお、正極11を作製する場合には、必要に応じて、正極合剤に複数の無機酸化物粒子を添加することにより、その複数の無機酸化物粒子を含む正極活物質層11Bを形成した。複数の無機酸化物粒子の種類およびメジアン径（ $D50$: μm ）は、表2に示した通りである。この場合には、正極合剤中における複数の無機酸化物粒子の含有量を1質量部とした。ただし、正極活物質と正極結着剤と正極導電剤との混合比が変化しないように調整した。表1～表3に示した「含有場所」の欄には、複数の無機酸化物粒子が含まれている構成要素を示している。

20

【0188】

(負極の作製)

最初に、負極活物質（人造黒鉛）93質量部と、負極結着剤（ポリフッ化ビニリデン）7質量部とを混合したのち、その混合物にヒドロキシカルボン酸化合物を添加することにより、負極合剤とした。ヒドロキシカルボン酸化合物の分類および種類は、表1～表3に示した通りである。なお、表1～表3に示した「分類」の欄には、ヒドロキシカルボン酸化合物が属する分類を示している。すなわち、「第1」は、ヒドロキシカルボン酸化合物が第1ヒドロキシカルボン酸化合物であることを表していると共に、「第2」は、ヒドロキシカルボン酸化合物が第2ヒドロキシカルボン酸化合物であることを表している。続いて、有機溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）に負極合剤を投入したのち、その有機溶剤を攪拌することにより、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体12A（帯状の銅箔，厚さ = $15\ \mu\text{m}$ ）の両面に負極合剤スラリーを塗布したのち、その負極合剤スラリーを乾燥させることにより、負極活物質層12Bを形成した。最後に、ロールプレス機を用いて負極活物質層12Bを圧縮成型した。これにより、負極集電体12Aの両面に負極活物質層12Bが形成されたため、負極12が作製された。

30

40

【0189】

なお、負極12を作製する場合には、必要に応じて、負極合剤に複数の無機酸化物粒子を添加することにより、その複数の無機酸化物粒子を含む負極活物質層12Bを形成した。複数の無機酸化物粒子の種類およびメジアン径（ $D50$: μm ）は、表2に示した通りである。この場合には、負極合剤中における複数の無機酸化物粒子の含有量を1質量部とした。ただし、負極活物質と負極結着剤との混合比が変化しないように調整した。

【0190】

(セパレータの準備および作製)

セパレータ13が複数の無機酸化物粒子を含まない場合には、単層型のセパレータ13（多孔質ポリエチレンフィルム，厚さ = $5\ \mu\text{m}$ ）を準備した。

50

【0191】

セパレータ13が複数の無機酸化物粒子を含む場合には、積層型のセパレータ13を作製した。この場合には、最初に、多孔質層13A（多孔質ポリエチレンフィルム，厚さ＝3 μm）を準備した。続いて、高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン）と、複数の無機酸化物粒子と、粘度調整用の追加溶媒（炭酸ジエチル）とを混合したのち、その混合物を攪拌することにより、塗布溶液を調製した。複数の無機酸化物粒子の種類およびメジアン径（D50：μm）は、表2に示した通りである。この場合には、高分子化合物と複数の無機酸化物粒子との混合比（重量比）を高分子化合物：複数の無機酸化物粒子＝3：2とした。最後に、多孔質層13Aの両面に塗布溶液を塗布したのち、その塗布溶液を乾燥させることにより、複数の無機酸化物粒子を含む高分子化合物層13Bを形成した。これにより、多孔質層13Aの両面に高分子化合物層13Bが形成されたため、積層型のセパレータ13が作製された。なお、表1～表3示した「構造」の欄には、セパレータ13の構造を示している。すなわち、「単層型」は、セパレータ13が単層型であることを表していると共に、「積層型」は、セパレータ13が積層型であることを表している。

10

【0192】

なお、必要に応じて、セパレータ13を用いなかった。表1～表3示した「有無」の欄には、セパレータ13の使用の有無を示している。すなわち、「有」は、セパレータ13を用いたことを表していると共に、「無」は、セパレータ13を用いなかったことを表している。

【0193】

（電解液の調製）

溶媒に電解質塩（六フッ化リン酸リチウム）を加えたのち、その溶媒を攪拌することにより、電解液を調製した。溶媒としては、高誘電率溶媒であるラクトン（ γ -ブチロラクトン（GBL），比誘電率（25）＝39）および環状炭酸エステル（炭酸エチレン，比誘電率（40）＝90）と、添加剤（ハロゲン化炭酸エステル）である4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンとを用いた。高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量（重量％）は、表1～表3に示した通りである。ラクトンの含有量が100重量％である場合には、高誘電率溶媒としてラクトンだけを用いたと共に、ラクトンの含有量100重量％未満である場合には、高誘電率溶媒としてラクトンと共に環状炭酸エステルを用いた。溶媒中におけるハロゲン化炭酸エステルの含有量は、5重量％とした。電解質塩の含有量は、溶媒に対して1 mol/kgとした。

20

30

【0194】

（電解質層の作製）

上記した電解液と、高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン）と、粘度調整用の追加溶媒（炭酸ジエチル）とを混合したのち、その混合物を攪拌することにより、塗布溶液を調製した。この場合には、電解液と高分子化合物と混合比（重量比）を電解液：高分子化合物＝15：1とした。続いて、正極11の表面に塗布溶液を塗布したのち、その塗布溶液を乾燥させることにより、電解質層14を作製したと共に、負極12の表面に塗布溶液を塗布したのち、その塗布溶液を乾燥させることにより、電解質層14を作製した。

【0195】

なお、電解質層14を作製する場合には、必要に応じて、塗布溶液に複数の無機酸化物粒子を添加することにより、その複数の無機酸化物粒子を含む電解質層14を形成した。複数の無機酸化物粒子の種類およびメジアン径（D50：μm）は、表1～表3に示した通りである。この場合には、電解液と高分子化合物と複数の無機酸化物粒子との混合比（重量比）を電解液：高分子化合物：複数の無機酸化物粒子＝45：3：2とした。また、必要に応じて、他の複数の無機酸化物粒子（型酸化アルミニウム（ γ -Al₂O₃））も併用した。

40

【0196】

ただし、比較のために、複数の無機酸化物粒子を用いないことを除いて同様の手順により、電解質層14を作製した。また、比較のために、他の複数の無機酸化物粒子（型酸

50

化アルミニウムおよび型酸化アルミニウム($-Al_2O_3$)を用いたことを除いて同様の手順により、電解質層14を作製した。

【0197】

(二次電池の組み立て)

電解質層14が複数の無機酸化物粒子を含む場合には、最初に、正極集電体11Aにアルミニウム製の正極リード16を溶接したと共に、負極集電体12Aに銅製の負極リード17を溶接した。続いて、単層型のセパレータ13を介して、複数の無機酸化物粒子を含む電解質層14が形成された正極11と、複数の無機酸化物粒子を含む電解質層14が形成された負極12とを互いに積層させたのち、その正極11、負極12、単層型のセパレータ13および電解質層14を巻回させることにより、巻回電極体10を作製した。続いて、巻回電極体10を挟むようにフィルム20を折り畳んだのち、そのフィルム20のうちの3辺の外周縁部同士を互いに熱融着した。フィルム20としては、融着層(ポリプロピレンフィルム、厚さ=30 μ m)と、金属層(アルミニウム箔、厚さ=40 μ m)と、表面保護層(ナイロンフィルム、厚さ=25 μ m)とが内側からこの順に積層されたアルミラミネートフィルムを用いた。この場合には、フィルム20と正極リード16との間に密着フィルム21(ポリプロピレンフィルム、厚さ=5 μ m)を挿入したと共に、フィルム20と負極リード17との間に密着フィルム22(ポリプロピレンフィルム、厚さ=5 μ m)を挿入した。これにより、フィルム20の内部に巻回電極体10が封入されたため、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

10

【0198】

正極11が複数の無機酸化物粒子を含む場合には、複数の無機酸化物粒子を含んでいる正極11を用いたと共に複数の無機酸化物粒子を含んでいない電解質層14を用いたこと除いて同様の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池を組み立てた。

20

【0199】

負極12が複数の無機酸化物粒子を含む場合には、複数の無機酸化物粒子を含んでいる負極12を用いたと共に複数の無機酸化物粒子を含んでいない電解質層14を用いたこと除いて同様の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池を組み立てた。

【0200】

セパレータ13が複数の無機酸化物粒子を含む場合には、以下で説明することを除いて同様の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池を組み立てた。巻回電極体10を作製する場合には、複数の無機酸化物粒子を含んでいる積層型のセパレータ13を介して、複数の無機酸化物粒子を含んでいない電解質層14が形成された正極11と、複数の無機酸化物粒子を含んでいない電解質層14が形成された負極12とを互いに積層させたのち、その正極11、負極12、積層型のセパレータ13および電解質層14を巻回させた。

30

【0201】

セパレータ13を用いない場合には、以下で説明することを除いて同様の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池を組み立てた。巻回電極体10を作製する場合には、複数の無機酸化物粒子を含んでいる電解質層14が形成された正極11と、複数の無機酸化物粒子を含んでいる電解質層14が形成された負極12とを互いに積層させたのち、その正極11、負極12および電解質層14を巻回させた。

40

【0202】

[電池特性の評価]

二次電池の電池特性(サイクル特性)を評価したところ、表1~表3に示した結果が得られた。

【0203】

サイクル特性を調べる場合には、最初に、二次電池の状態を安定化させるために、常温環境中(温度=23)において二次電池を1サイクル充放電させた。続いて、同環境中において二次電池を再び充放電させることにより、2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、高温環境中(温度=50)中において充放電サイクル数が400サイクルに到達するまで二次電池を繰り返して充放電させることにより、400サイクル目の放電容量

50

を測定した。最後に、容量維持率(%) = (400サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) × 100を算出した。

【0204】

充電時には、0.5Cの電流において電圧が4.50Vに到達するまで定電流充電したのち、その4.50Vの電圧において電流が0.05Cに到達するまで定電圧充電した。放電時には、0.5Cの電流で電圧が2.5Vに到達するまで定電流放電した。0.5Cとは、電池容量(理論容量)を2時間で放電しきる電流値であると共に、0.05Cとは、上記した電池容量を20時間で放電しきる電流値である。

【0205】

【表1】

表1

実験例	高誘電率溶媒 (ラクトン)			複数の無機酸化物粒子			ヒドロキシカルボン酸 化合物		セパレータ		容量 維持率 (%)
	種類	比誘電率 (25°C)	含有量 (重量%)	種類	D50 (μm)	含有場所	分類	種類	有無	構造	
1-1	GBL	39	65	ZrO ₂	0.5	電解質層	第2	式(2-8)	有	単層	72
1-2			75								77
1-3			85								78
1-4			95								77
1-5			100								78
1-6	GBL	39	75	ZrO ₂	0.5	電解質層	第1	式(1-1)	有	単層	74
1-7							第1	式(1-2)			77
1-8							第1	式(1-3)			73
1-9							第1	式(1-7)			76
1-10							第1	式(1-8)			73
1-11	GBL	39	75	σ-Al ₂ O ₃ κ-Al ₂ O ₃ θ-Al ₂ O ₃ χ-Al ₂ O ₃ ρ-Al ₂ O ₃	0.05	電解質層	第1	式(1-9)	有	単層	77
1-12							第2	式(2-8)			75
1-13							第2	式(2-8)			76
1-14							第2	式(2-8)			79
1-15							第2	式(2-8)			76
1-16	第2	式(2-8)	75								

10

20

30

40

50

【 0 2 0 6 】

【 表 2 】

表 2

実験例	高誘電率溶媒 (ラクトン)		複数の無機酸化物粒子			ヒトキシカルボン酸 化合物		セパレータ		容量 維持率 (%)	
	種類	比誘電率 (25°C)	含有量 (重量%)	種類	D50 (μ m)	含有場所	分類	種類	有無		構造
1-17				η - Al_2O_3	0.05						76
1-18	GBL	39	75	γ - Al_2O_3	0.5 +0.05	電解質層	第2	式(2-8)	有	単層	79
1-19				ZrO ₂							78
1-20				ZrO ₂	0.05 1.0	電解質層	第2	式(2-8)	有	単層	79
1-21	GBL	39	75								75
1-22	GBL	39	75	ZrO ₂	0.5	正極	第2	式(2-8)	有	単層	78
1-23	GBL	39	75	ZrO ₂	0.5	負極	第2	式(2-8)	有	単層	77
1-24			65								71
1-25			75								78
1-26	GBL	39	85	ZrO ₂	0.5	セパレータ	第2	式(2-8)	有	積層	77
1-27			95								79
1-28			100								78
1-29	GBL	39	75	ZrO ₂	0.5	電解質層	第2	式(2-8)	無	—	76

【 0 2 0 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

実験例	高誘電率溶媒 (ラクトン)			複数の無機酸化物粒子			ヒドロキシカルボン酸 化合物		セパレータ		容量 維持率 (%)
	種類	比誘電率 (25°C)	含有量 (重量%)	種類	D50 (μ m)	含有場所	分類	種類	有無	構造	
1-30			15								65
1-31	GBL	39	30	ZrO ₂	0.5	電解質層	第2		有	単層	64
1-32			45								
1-33			60								66
1-34	GBL	39	75	ZrO ₂	0.5	電解質層	—	—	有	単層	49
1-35				—	—	—	第2	式(2-8)	有	単層	48
1-36	GBL	39	75	α -Al ₂ O ₃ β -Al ₂ O ₃	0.05	電解質層	第2	式(2-8)	有	単層	50
1-37											51
1-38	GBL	39	75	ZrO ₂	2.0	電解質層	第2	式(2-8)	有	単層	65

表 3

【0208】

[考察]

表1～表3に示したように、二次電池の電池特性(サイクル特性)は、その二次電池の構成に応じて大きく変動した。

【0209】

具体的には、下記の3つの条件を同時に満たしている場合(実験例1-1～1-29)には、その3つの条件を同時に満たしていない場合(実験例1-30～1-38)と比較して、容量維持率が大幅に増加した。

・条件1

10

20

30

40

50

負極 1 2 (負極活物質層 1 2 B) は、ヒドロキシカルボン酸化合物を含んでいる。

・条件 2

電解質層 1 4 中の電解液 (高誘電率溶媒) は、ラクトン (GBL) を含んでおり、その高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量は、65 重量% ~ 100 重量% である。

・条件 3

電解質層 1 4 は、酸化ジルコニウムなどの複数の無機酸化物粒子を含んでおり、その複数の無機酸化物粒子のメジアン径 (D50) は、1 μm 以下である。

【0210】

詳細には、条件 1 (ヒドロキシカルボン酸化合物の有無) に着目すると、負極 1 2 が第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物および第 2 ヒドロキシカルボン酸化合物のうちのいずれかを含んでいる場合 (実験例 1 - 2, 1 - 6 ~ 1 - 11) には、負極 1 2 が第 1 ヒドロキシカルボン酸化合物および第 2 ヒドロキシカルボン酸化合物のうちのいずれも含んでいない場合 (実験例 1 - 34) と比較して、容量維持率が大幅に増加した。

10

【0211】

また、条件 2 (ラクトンの含有量) に着目すると、高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 65 重量% ~ 100 重量% である場合 (実験例 1 - 1 ~ 1 - 5) には、高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 65 重量% 未満である場合 (実験例 1 - 30 ~ 1 - 33) と比較して、容量維持率が大幅に増加した。

【0212】

さらに、条件 3 (複数の無機酸化物粒子の種類およびメジアン径) に着目すると、複数の無機酸化物粒子が適正な粒径 (メジアン径 (D50)) の酸化ジルコニウムなどを含んでいる場合 (実験例 1 - 2, 1 - 12 ~ 1 - 19) には、複数の無機酸化物粒子を用いない場合 (実験例 1 - 35) および複数の無機酸化物粒子が適正な粒径の酸化ジルコニウムなどを含んでいない場合 (実験例 1 - 36, 1 - 37) と比較して、容量維持率が大幅に増加した。

20

【0213】

なお、複数の無機酸化物粒子が適正な粒径の酸化ジルコニウムを含んでいれば、その複数の無機酸化物粒子がさらに 型酸化アルミニウムを含んでいても (実験例 1 - 19)、十分な容量維持率が得られた。

【0214】

この他、条件 3 に関して、電解質層 1 4 の代わりに正極 1 1、負極 1 2 およびセパレータ 1 3 のそれぞれが複数の無機酸化物粒子を含んでいても (実験例 1 - 22 ~ 1 - 28)、その電解質層 1 4 が複数の無機酸化物粒子を含んでいる場合 (実験例 1 - 1 ~ 1 - 5) と同様に、十分な容量維持率が得られた。

30

【0215】

また、巻回電極体 1 0 がセパレータ 1 3 を備えていなくても (実験例 1 - 29)、巻回電極体 1 0 がセパレータ 1 3 を備えている場合 (実験例 1 - 2) と同様に、十分な容量維持率が得られた。

【0216】

(実験例 2 - 1 ~ 2 - 4)

表 4 に示したように、電解質層 1 4 中の電解液の組成を変更したことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したと共に電池特性 (サイクル特性) を評価した。この場合には、電解液中におけるハロゲン化炭酸エステル (FEC) の含有量を変更した。また、ハロゲン化炭酸エステルの代わりに不飽和環状炭酸エステルである 1,3-ジオキソール-2-オン (VC) を用いると共に、電解液中における不飽和環状炭酸エステルの含有量を変化させた。さらに、ハロゲン化炭酸エステルも不飽和環状炭酸エステルも用いずに電解液を調製した。

40

【0217】

50

【表 4】

表 4

実験例	不飽和環状炭酸エステル		ハロゲン化炭酸エステル		容量維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
2-1	—	—	—	—	69
2-2	VC	1	—	—	74
2-3		5			76
2-4	—	—	FEC	1	75
1-2				5	77

【0218】

表 4 に示したように、電解液が不飽和環状炭酸エステルおよびハロゲン化炭酸エステルのうちのいずれかを含んでいる場合（実験例 1 - 2, 2 - 2 ~ 2 - 4）には、電解液が不飽和環状炭酸エステルもハロゲン化炭酸エステルも含んでいない場合（実験例 2 - 1）と比較して、容量維持率が増加した。

【0219】

（実験例 3 - 1 ~ 3 - 10, 4 - 1 ~ 4 - 8, 5 - 1 ~ 5 - 18）

表 5 ~ 表 7 に示したように、電解質層 14 中の電解液の組成を変更したことを除いて同様の手順により、二次電池を作製したと共に電池特性（サイクル特性）を評価した。この場合には、新たに添加剤としてスルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびニトリル化合物を用いた。スルホン酸エステル、硫酸エステル、亜硫酸エステル、ジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物、スルホン酸カルボン酸無水物およびニトリル化合物のそれぞれの含有量（重量%）は、表 5 ~ 表 7 に示した通りである。

【0220】

スルホン酸エステルとしては、1, 2 - オキサチオラン - 2, 2 - ジオキシド (PS)、5H - 1, 2 - オキサチオール - 2, 2 - ジオキシド (PES)、1, 2 - オキサチオン - 2, 2 - ジオキシド (BS1)、3 - メチル - 1, 2 - オキサチオラン - 2, 2 - ジオキシド (BS2) およびメタンスルホン酸プロパルギルエステル (MSPE) を用いた。

【0221】

硫酸エステルとしては、1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2, 2 - ジオキシド (DOD O1)、1, 3, 2 - ジオキサチオン - 2, 2 - ジオキシド (DODO2) および 4 - メチルスルホニルオキシメチル - 2, 2 - ジオキソ - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン (MSOD) を用いた。

【0222】

亜硫酸エステルとしては、1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2 - オキソ (DOO) および 4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサチオラン - 2 - オキソ (MDOO) を用いた。

【0223】

ジスルホン酸無水物としては、1, 2 - エタンジスルホン酸無水物 (EDS)、1, 3 - プロパンジスルホン酸無水物 (PDS) およびヘキサフルオロ - 1, 3 - プロパンジスルホン酸無水物 (HFPS) を用いた。

【0224】

ジカルボン酸無水物としては、1, 4 - ジオキサン - 2, 6 - ジオン (DODON)、コハク酸無水物 (SA) およびグルタル酸無水物 (GA) を用いた。

【0225】

スルホン酸カルボン酸無水物としては、2 - スルホ安息香酸無水物 (SBA) および 2, 2 - ジオキソオキサチオラン - 5 - オン (DOON) を用いた。

10

【0226】

ニトリル化合物としては、オクタンニトリル (ON)、ベンゾニトリル (BN)、フタロニトリル (FN)、スクシノニトリル (SN)、グルタロニトリル (GN)、アジポニトリル (AN)、セバコニトリル (SBN)、1, 3, 6 - ヘキサントリカルボニトリル (HTCN)、3, 3' - オキシジプロピオニトリル (ODPN)、3 - ブトキシプロピオニトリル (BPN)、エチレングリコールビスプロピオニトリルエーテル (EGPNE)、1, 2, 2, 3 - テトラシアノプロパン (TCP)、テトラシアノエチレン (TCE)、フマロニトリル (FMN)、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (TCQM)、シクロペンタンカルボニトリル (CPCN)、1, 3, 5 - シクロヘキサントリカルボニトリル (CHTCN) および 1, 3 - ビス (ジシアノメチリデン) インダン (BDCMI) を用いた。

20

【0227】

【表5】

表5

実験例	スルホン酸エステル		硫酸エステル		亜硫酸エステル		容量維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
1-2	—	—	—	—	—	—	77
3-1	PS	1	—	—	—	—	82
3-2	PES	1	—	—	—	—	85
3-3	BS1	1	—	—	—	—	83
3-4	BS2	1	—	—	—	—	87
3-5	MSPE	1	—	—	—	—	84
3-6	—	—	DODO1	1	—	—	81
3-7	—	—	DODO2	1	—	—	83
3-8	—	—	MSOD	1	—	—	85
3-9	—	—	—	—	DOO	1	86
3-10	—	—	—	—	MDOO	1	80

30

40

【0228】

50

【表 6】

表 6

実験例	ジスルホン酸 無水物		ジカルボン酸 無水物		スルホン酸カルボン酸 無水物		容量 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	
1-2	—	—	—	—	—	—	77
4-1	EDS	1	—	—	—	—	85
4-2	PDS	1	—	—	—	—	86
4-3	HFPS	1	—	—	—	—	87
4-4	—	—	DODON	1	—	—	83
4-5	—	—	SA	1	—	—	86
4-6	—	—	GA	1	—	—	87
4-7	—	—	—	—	SBA	1	80
4-8	—	—	—	—	DOON	1	82

10

20

【 0 2 2 9 】

30

40

50

【表 7】

表 7

実験例	ニトリル化合物		容量 維持率 (%)
	種類	含有量 (重量%)	
1-2	—	—	77
5-1	ON	0.5	79
5-2	BN	0.5	80
5-3	FN	0.5	79
5-4	SN	0.5	81
5-5	GN	0.5	82
5-6	AN	0.5	78
5-7	SBN	0.5	80
5-8	HTCN	0.5	81
5-9	ODPN	0.5	82
5-10	BPN	0.5	79
5-11	EGPNE	0.5	78
5-12	TCP	0.5	82
5-13	TCE	0.5	81
5-14	FMN	0.5	83
5-15	TCQM	0.5	78
5-16	CPCN	0.5	80
5-17	CHTCN	0.5	81
5-18	BDCMI	0.5	82

【0230】

表 5 に示したように、電解液がスルホン酸エステル、硫酸エステルおよび亜硫酸エステルのうちのいずれかを含んでいる場合（実験例 3 - 1 ~ 3 - 10）には、電解液がスルホン酸エステル、硫酸エステルおよび亜硫酸エステルのうちのいずれも含んでいない場合（実験例 1 - 2）と比較して、容量維持率が増加した。

【0231】

表 6 に示したように、電解液がジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物およびスルホン酸カルボン酸無水物のうちのいずれかを含んでいる場合（実験例 4 - 1 ~ 4 - 8）には、電解液がジスルホン酸無水物、ジカルボン酸無水物およびスルホン酸カルボン酸無水物

のうちのいずれも含まない場合（実験例 1 - 2）と比較して、容量維持率が増加した。

【0232】

表 7 に示したように、電解液がニトリル化合物を含んでいる場合（実験例 5 - 1 ~ 5 - 18）には、電解液がニトリル化合物を含んでいない場合（実験例 1 - 2）と比較して、容量維持率が増加した。

【0233】

[まとめ]

表 1 ~ 表 7 に示した結果から、負極がヒドロキシカルボン酸化合物を含んでおり、電解液が高誘電率溶媒（ラクトン）を含んでいると共に高誘電率溶媒中におけるラクトンの含有量が 65 重量% ~ 100 重量% であり、複数の無機酸化物粒子が酸化ジルコニウムなどを含んでいると共に複数の無機酸化物粒子のメジアン径（D50）が 1 μm 以下であると、サイクル特性が改善された。よって、二次電池において優れた電池特性が得られた。

10

【0234】

以上、一実施形態および実施例を挙げながら本技術に関して説明したが、その本技術の構成は、一実施形態および実施例において説明された構成に限定されないため、種々に変形可能である。

【0235】

具体的には、液状の電解質（電解液）およびゲル状の電解質（電解質層）を用いる場合に関して説明したが、その電解質の種類は、特に限定されないため、固体状の電解質（固体電解質）を用いてもよい。

20

【0236】

また、二次電池の電池構造がラミネートフィルム型および円筒型である場合に関して説明したが、その電池構造は、特に限定されないため、角型およびコイン型などの他の電池構造でもよい。

【0237】

また、電池素子の素子構造が巻回型および積層型である場合に関して説明したが、その電池素子の素子構造は、特に限定されないため、電極（正極および負極）がジグザグに折り畳まれた九十九折り型などの他の素子構造でもよい。

【0238】

さらに、電極反応物質がリチウムである場合に関して説明したが、その電極反応物質は、特に限定されない。具体的には、電極反応物質は、上記したように、ナトリウムおよびカリウムなどの他のアルカリ金属でもよいし、ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどのアルカリ土類金属でもよい。この他、電極反応物質は、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。

30

【0239】

本明細書中に記載された効果は、あくまで例示であるため、本技術の効果は、本明細書中に記載された効果に限定されない。よって、本技術に関して、他の効果が得られてもよい。

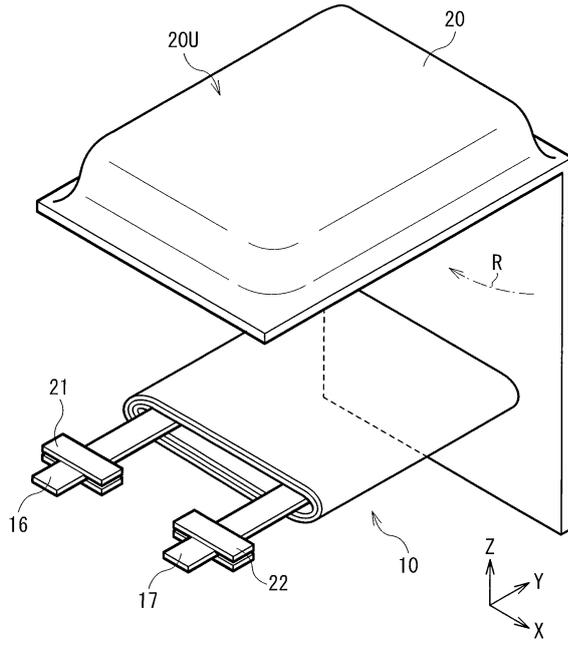
40

50

【 図面 】

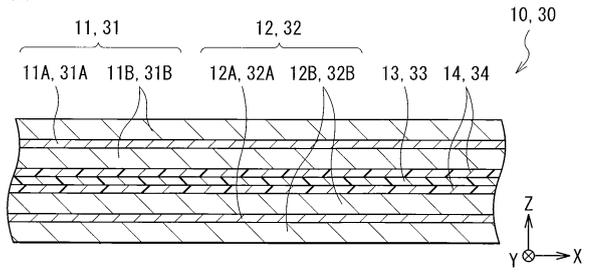
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

図2

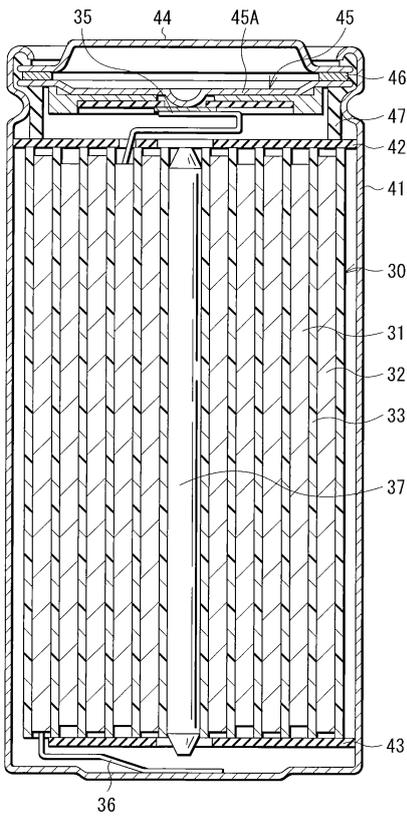


10

20

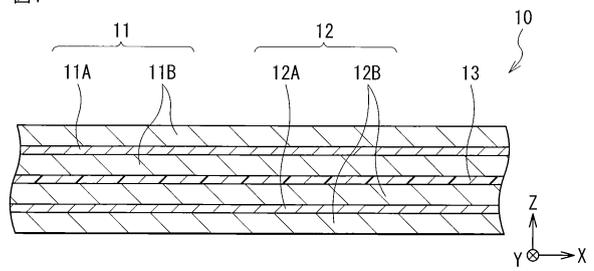
【 図 3 】

図3



【 図 4 】

図4

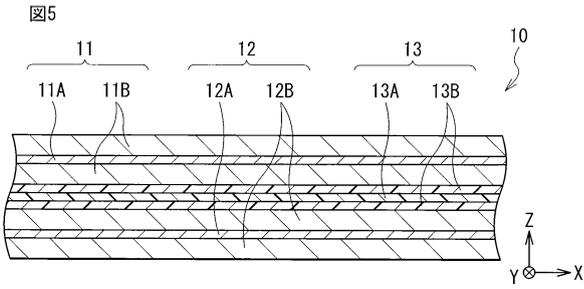


30

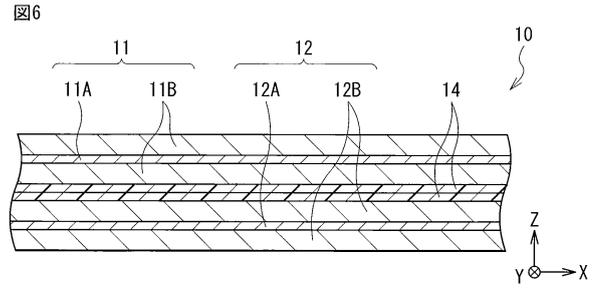
40

50

【図5】

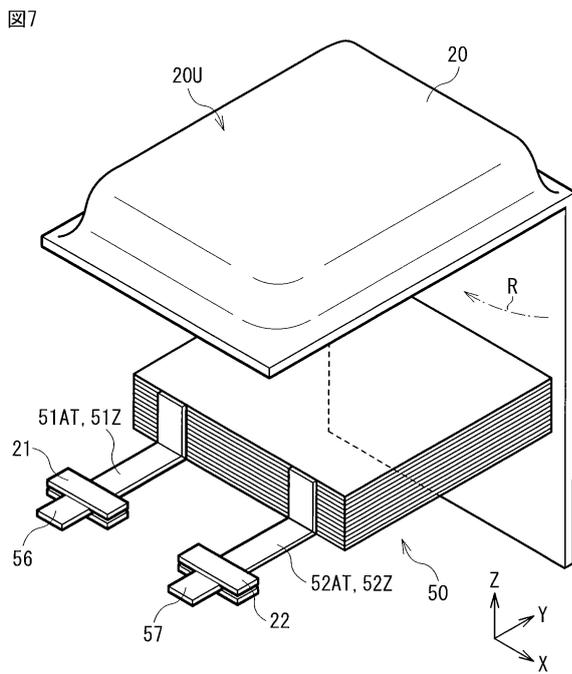


【図6】

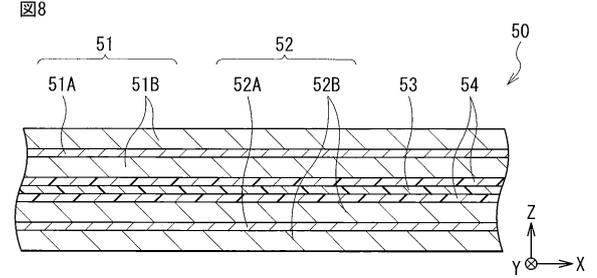


10

【図7】

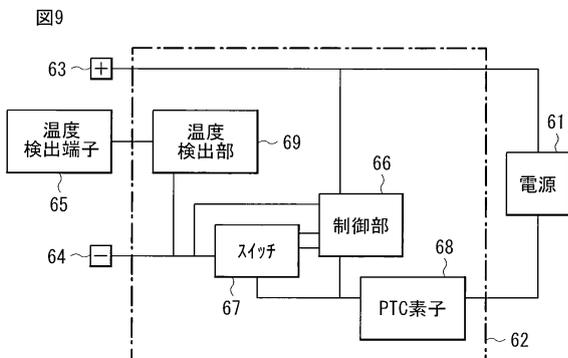


【図8】

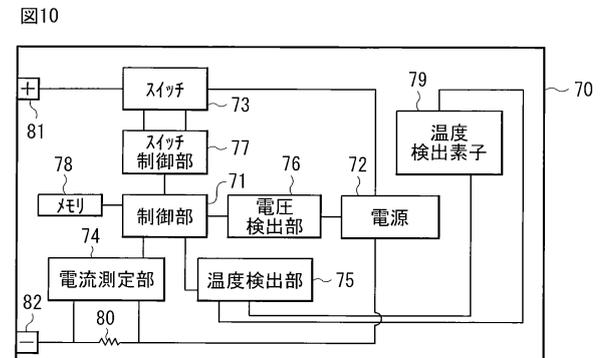


20

【図9】



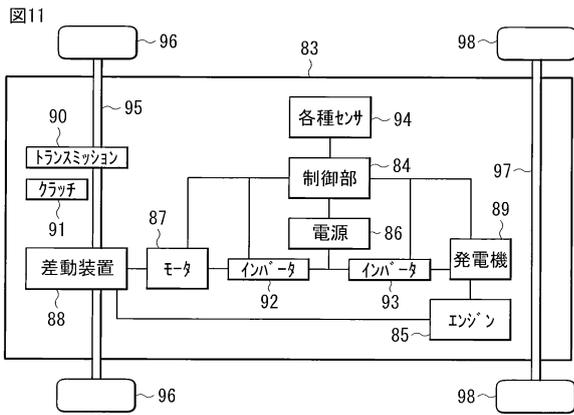
【図10】



40

50

【図 1 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0569(2010.01)</i>	H 0 1 M	10/0569	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/434(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/434	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/443(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/443	M
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/451(2021.01)</i>	H 0 1 M	50/451	

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 1 3 3 3 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 5 - 0 3 2 6 3 3 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 4 7 9 5 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 9
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 7
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	5 0 / 4 3 4
H 0 1 M	5 0 / 4 4 3
H 0 1 M	5 0 / 4 5 1
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 M	4 / 1 3