

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-243455

(P2012-243455A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	5 H O 4 3
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 0 1	5 H O 5 0
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2011-110360 (P2011-110360)  
 (22) 出願日 平成23年5月17日 (2011.5.17)

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100117606  
 弁理士 安部 誠  
 (74) 代理人 100136423  
 弁理士 大井 道子  
 (74) 代理人 100121186  
 弁理士 山根 広昭  
 (72) 発明者 上木 智善  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 尾崎 義幸  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

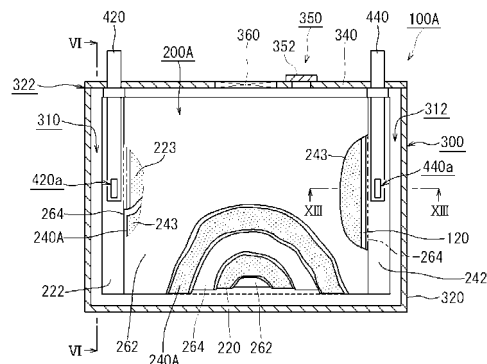
(57) 【要約】

【課題】 低い充電状態での出力の向上

【解決手段】

リチウムイオン二次電池100Aでは、負極集電体241の未塗工部242は、正極集電体221の幅方向において正極集電体221の未塗工部222とは反対側に配置されている。また、セパレータ262、264を介在させた状態において負極活物質層243が正極活物質層223を覆うように、負極活物質層243と正極活物質層223とが重なっている。さらに正極集電体221と負極集電体241とが、正極集電体221の幅方向に設定された捲回軸WL周りに捲回されている。かかる負極集電体241の未塗工部242およびその近傍に金属リチウム120が取り付けられている。

【選択図】 図9



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

带状の正極集電体と、  
前記正極集電体の幅方向片側の縁部に沿って設けられた未塗工部を除いて前記正極集電体の両面に保持された、正極活物質を含む正極活物質層と、  
带状の負極集電体と、  
前記負極集電体の幅方向片側の縁部に沿って設けられた未塗工部を除いて前記負極集電体の両面に保持された、負極活物質を含む負極活物質層と、  
前記正極活物質層と負極活物質層との間に介在したセパレータと、  
を備え、

10

前記負極集電体の未塗工部は、前記正極集電体の幅方向において前記正極集電体の未塗工部とは反対側に配置され、かつ、前記セパレータを介在させた状態において前記負極活物質層が前記正極活物質層を覆うように、前記負極活物質層と前記正極活物質層とが重ねられ、さらに前記正極集電体と前記負極集電体とが、前記正極集電体の幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されており、

前記負極集電体の未塗工部およびその近傍に金属リチウムが取り付けられた、リチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記負極集電体の未塗工部は、前記捲回された状態において、中間部分が寄せ集められて負極端子が溶接されており、

20

前記金属リチウムは、前記未塗工部または前記負極端子に取り付けられている、請求項 1 に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【請求項 3】**

前記金属リチウムは、前記負極集電体の前記未塗工部に、前記負極集電体の長さ方向に沿って取り付けられている、請求項 2 に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【請求項 4】**

前記金属リチウムは、細長い带状の箔であり、前記負極活物質層の縁に沿って取り付けられている、請求項 3 に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【請求項 5】**

前記金属リチウムは、前記負極集電体の長さ方向に沿って間欠的に取り付けられている、請求項 3 または 4 に記載されたりチウムイオン二次電池。

30

**【請求項 6】**

金属リチウムは、負極集電体の片面に配置されている、請求項 3 から 5 までの何れか一項に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【請求項 7】**

金属リチウムは、負極集電体の両面に配置されている、請求項 3 から 5 までの何れか一項に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【請求項 8】**

前記金属リチウムは、負極の可逆容量の 10% 以上 30% 以下である、請求項 1 から 7 までの何れか一項に記載されたりチウムイオン二次電池。

40

**【請求項 9】**

定格容量が 3.0 Ah 以上である、請求項 1 から 8 までの何れか一項に記載されたりチウムイオン二次電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はリチウムイオン二次電池に関する。

**【0002】**

本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充電可能な蓄電デバイス一般をいう。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」は、電解質イオンとしてリチウムイオ

50

ンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電子の移動により充放電が実現される二次電池をいう。

【背景技術】

【0003】

例えば、特開平8-102333号公報(特許文献1)には、炭素材料を負極の主構成物質とするリチウムイオン二次電池について、負極と電氣的に接続され、負極に接しない状態で金属リチウムまたはリチウム合金を配置することが開示されている。同公報では、セパレータを介して重ねた正極と負極を、円筒形状に捲回して、缶底に接するように金属リチウムを配置した円筒型の容器に収容した電池が開示されている。また、特開2000-82498号公報(特許文献2)には、正極集電体に金属リチウムを設けた構造が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平8-102333号公報

【特許文献2】特開2000-82498号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、円筒型のリチウムイオン二次電池は、例えば、特許文献2に開示されているように、帯状の負極集電体と帯状の正極集電体とを有している。帯状の負極集電体と帯状の正極集電体とは、何れも長さ方向の両端部に活物質層が形成されていない部分を有している。活物質層が形成されていない部分(未塗工部)は、捲回された際に、巻き始め、或いは、巻き終りになる。特許文献2では、金属リチウムは、巻き始め、或いは、巻き終りになる集電体の未塗工部に取り付けられている。

20

【0006】

例えば、図20は、特許文献2を基に、円筒型のリチウムイオン二次電池の負極集電体20を展開した図である。かかる負極集電体20は、図20に示すように、巻き始め、或いは、巻き終りに、負極活物質層22が形成されていない未塗工部24が設けられている。金属リチウム26は、負極集電体20の巻き始め或いは巻き終りに設けられた未塗工部24に取り付けられている。このように負極集電体20の巻き始め或いは巻き終りに設けられた未塗工部24に金属リチウム26が取り付けられている場合、金属リチウム26が取り付けられた部位から負極活物質層22の反対側の端部までの距離が長い。負極集電体20が長ければ長くなるほど、金属リチウム26から供給されるリチウムイオンが負極活物質層22全体に均一に拡散し難い。このため、金属リチウム26を取り付けた効果が得られ難い。

30

【0007】

さらに、いわゆるハイブリッド車、プラグインハイブリッド車および電気自動車のように、二次電池の出力によって、自動車を駆動させる場合には、電池容量を大きくすることが求められる。電池容量を大きくするためには、帯状の負極集電体と帯状の正極集電体とは、それぞれ長くしたり(例えば、1000mm以上)、負極集電体に対して負極活物質層が形成される面積を広くしたりするとよい。この場合、集電体の巻き始め或いは巻き終りに金属リチウムを取り付けても、金属リチウムから供給されるリチウムイオンが負極活物質層全体に拡散しない。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、帯状の正極集電体と、帯状の負極集電体とを備えている。帯状の正極集電体には、幅方向片側の縁部に沿って未塗工部が設けられている。また、当該未塗工部を除いて正極集電体の両面に正極活物質層が保持されている。帯状の負極集電体には、幅方向片側の縁部に沿って未塗工部が設けられている。ま

50

た、当該未塗工部を除いて負極集電体の両面に負極活物質層が保持されている。正極活物質層と負極活物質層との間にはセパレータが介在している。

【0009】

負極集電体の未塗工部は、正極集電体の幅方向において正極集電体の未塗工部とは反対側に配置されている。また、セパレータを介在させた状態において負極活物質層が正極活物質層を覆うように、負極活物質層と正極活物質層とが重ねられている。さらに正極集電体と負極集電体とが、正極集電体の幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されている。そして、このリチウムイオン二次電池では、かかる負極集電体の未塗工部およびその近傍に金属リチウムが取り付けられている。

【0010】

かかるリチウムイオン二次電池によれば、金属リチウムが負極集電体の未塗工部およびその近傍に取り付けられているので、金属リチウムから供給されたりチウムイオンが負極活物質層全体に拡散し易い。このため、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性が向上する。

【0011】

また、リチウムイオン二次電池は、負極集電体の未塗工部は、捲回された状態において中間部分が寄せ集められて負極端子が溶接されていてもよい。この場合、金属リチウムは、未塗工部に取り付けられていてもよい。また、金属リチウムは、未塗工部の近傍において負極端子に取り付けられていてもよい。

【0012】

また、金属リチウムは、負極集電体の未塗工部に、負極集電体の長さ方向に沿って取り付けられていてもよい。さらに、金属リチウムは、細長い帯状の箔であり、負極活物質層の縁に沿って取り付けられているとよい。また、金属リチウムは、負極集電体の長さ方向に沿って間欠的に取り付けられていてもよい。また、金属リチウムは、負極集電体の片面に配置されていてもよいし、負極集電体の両面に配置されていてもよい。

【0013】

また、金属リチウムは、好適には負極の可逆容量の10%以上30%以下であるとよい。これにより、リチウムイオン二次電池の出力は、低い充電状態でも高く維持される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、リチウムイオン二次電池の構造の一例を示す図である。

【図2】図2は、リチウムイオン二次電池の捲回電極体を示す図である。

【図3】図3は、図2中のIII-III断面を示す断面図である。

【図4】図4は、正極活物質層の構造を示す断面図である。

【図5】図5は、負極活物質層の構造を示す断面図である。

【図6】図6は、捲回電極体の未塗工部と電極端子との溶接箇所を示す側面図である。

【図7】図7は、リチウムイオン二次電池の充電時の状態を模式的に示す図である。

【図8】図8は、リチウムイオン二次電池の放電時の状態を模式的に示す図である。

【図9】図9は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を示す図である。

【図10】図10は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の捲回電極体を展開した展開図である。

【図11】図11は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の負極シートを示す図である。

【図12】図12は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の出力特性を示す典型的なグラフである。

【図13】図13は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の負極集電体の未塗工部の中間部分を示す断面図である。

【図14】図14は、他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の負極集電体の未塗工部の中間部分を示す断面図である。

【図15】図15は、他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の負極シートを示す図

10

20

30

40

50

である。

【図16】図16は、他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池を示す図である。

【図17】図17は、他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池を示す図である。

【図18】図18は、本発明の一実施形態に係るラミネート型の電池を示す図である。

【図19】図19は、二次電池を搭載した車両を示す図である。

【図20】図20は、特許文献に開示された従来例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

ここではまず、リチウムイオン二次電池の一構造例を説明する。その後、かかる構造例を適宜参照しつつ、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を説明する。なお、同じ作用を奏する部材、部位には適宜に同じ符号を付している。また、各図面は模式的に描かれており、必ずしも実物を反映していない。各図面は、一例を示すのみであり、特に言及されない限りにおいて本発明を限定しない。

10

【0016】

図1は、リチウムイオン二次電池100を示している。このリチウムイオン二次電池100は、図1に示すように、捲回電極体200と電池ケース300とを備えている。図2は、捲回電極体200を示す図である。図3は、図2中のIII-III断面を示している。

【0017】

捲回電極体200は、図2に示すように、正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264を有している。正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264は、それぞれ帯状のシート材である。

20

【0018】

正極シート220

正極シート220は、帯状の正極集電体221と正極活物質層223とを備えている。正極集電体221には、正極に適する金属箔が好適に使用され得る。正極集電体221としては、例えば、所定の幅を有し、厚さが凡そ $15\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用いることができる。正極集電体221の幅方向片側の縁部に沿って未塗工部222が設定されている。図示例では、正極活物質層223は、図3に示すように、正極集電体221に設定された未塗工部222を除いて、正極集電体221の両面に保持されている。正極活物質層223には、正極活物質が含まれている。正極活物質層223は、正極活物質を含む正極合剤を正極集電体221に塗工することによって形成されている。

30

【0019】

正極活物質層223および正極活物質粒子610

ここで、図4は、正極シート220の断面図である。なお、図4において、正極活物質層223の構造が明確になるように、正極活物質層223中の正極活物質粒子610と導電材620とバインダ630とを大きく模式的に表している。正極活物質層223には、図4に示すように、正極活物質粒子610と導電材620とバインダ630が含まれている。

【0020】

40

正極活物質粒子610には、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることができる物質を使用することができる。正極活物質の例を挙げると、 $\text{LiNiCoMnO}_2$  (リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物)、 $\text{LiNiO}_2$  (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (マンガン酸リチウム)、 $\text{LiFePO}_4$  (リン酸鉄リチウム)などのリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。ここで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、例えば、スピネル構造を有している。また、 $\text{LiNiO}_2$  或いは $\text{LiCoO}_2$ は層状の岩塩構造を有している。また、 $\text{LiFePO}_4$ は、例えば、オリビン構造を有している。オリビン構造の $\text{LiFePO}_4$ には、例えば、ナノメートルオーダーの粒子がある。また、オリビン構造の $\text{LiFePO}_4$ は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

50

## 【0021】

## 導電材620

導電材620としては、例えば、カーボン粉末、カーボンファイバーなどのカーボン材料が例示される。このような導電材から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック）、グラファイト粉末などのカーボン粉末を用いることができる。

## 【0022】

## バインダ630

また、バインダ630は、正極活物質層223に含まれる正極活物質粒子610と導電材620の各粒子を結着させたり、これらの粒子と正極集電体221とを結着させたりする。かかるバインダ630としては、使用する溶媒に溶解または分散可能なポリマーを用いることができる。例えば、水性溶媒を用いた正極合剤組成物においては、セルロース系ポリマー（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）など）、フッ素系樹脂（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）など）、ゴム類（酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエン共重合体（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）など）などの水溶性または水分散性ポリマーを好ましく採用することができる。また、非水溶媒を用いた正極合剤組成物においては、ポリマー（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリルニトリル（PAN）など）を好ましく採用することができる。

10

20

30

## 【0023】

## 増粘剤、溶媒

正極活物質層223は、例えば、上述した正極活物質粒子610と導電材620を溶媒にペースト状（スラリー状）に混ぜ合わせた正極合剤を作製し、正極集電体221に塗布し、乾燥させ、圧延することによって形成されている。この際、正極合剤の溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適な例としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）が挙げられる。上記バインダ630として例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、正極合剤の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

## 【0024】

正極合剤全体に占める正極活物質の質量割合は、凡そ50wt%以上（典型的には50~95wt%）であることが好ましく、通常は凡そ70~95wt%（例えば75~90wt%）であることがより好ましい。また、正極合剤全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2~20wt%とすることができ、通常は凡そ2~15wt%とすることが好ましい。正極合剤全体に占めるバインダの割合は、例えば、凡そ1~10wt%とすることができ、通常は凡そ2~5wt%とすることが好ましい。

40

## 【0025】

## 負極シート240

負極シート240は、図2に示すように、帯状の負極集電体241と、負極活物質層243とを備えている。負極集電体241には、負極に適する金属箔が好適に使用され得る。この負極集電体241には、所定の幅を有し、厚さが凡そ10 $\mu$ mの帯状の銅箔が用いられている。負極集電体241の幅方向片側には、縁部に沿って未塗工部242が設定されている。負極活物質層243は、負極集電体241に設定された未塗工部242を除いて、負極集電体241の両面に形成されている。負極活物質層243は、負極集電体241に保持され、少なくとも負極活物質が含まれている。負極活物質層243は、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体241に塗工されている。

## 【0026】

50

### 負極活物質層 2 4 3

図 5 は、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の負極シート 2 4 0 の断面図である。負極活物質層 2 4 3 には、図 5 に示すように、負極活物質 7 1 0、増粘剤（図示省略）、バインダ 7 3 0 などが含まれている。図 5 では、負極活物質層 2 4 3 の構造が明確になるように、負極活物質層 2 4 3 中の負極活物質 7 1 0 とバインダ 7 3 0 とを大きく模式的に表している。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 負極活物質

負極活物質 7 1 0 としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる材料の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が挙げられる。より具体的には、負極活物質は、例えば、天然黒鉛、非晶質の炭素材料でコートした天然黒鉛、黒鉛質（グラファイト）、難黒鉛化炭素質（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質（ソフトカーボン）、または、これらを組み合わせた炭素材料でもよい。なお、ここでは、負極活物質 7 1 0 は、いわゆる鱗片状黒鉛が用いられた場合を図示しているが、負極活物質 7 1 0 は、図示例に限定されない。

10

#### 【 0 0 2 8 】

##### 増粘剤、溶媒

負極活物質層 2 4 3 は、例えば、上述した負極活物質 7 1 0 とバインダ 7 3 0 を溶媒にペースト状（スラリー状）に混ぜ合わせた負極合剤を作製し、負極集電体 2 4 1 に塗布し、乾燥させ、圧延することによって形成されている。この際、負極合剤の溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適な例として N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）が挙げられる。バインダ 7 3 0 には、上記正極活物質層 2 2 3（図 4 参照）のバインダ 6 3 0 として例示したポリマー材料を用いることができる。また、上記正極活物質層 2 2 3 のバインダ 6 3 0 として例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、正極合剤の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

20

#### 【 0 0 2 9 】

##### セパレータ 2 6 2、2 6 4

セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、図 1 または図 2 に示すように、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とを隔てる部材である。この例では、セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ 2 6 2、2 6 4 には、例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータ或いは積層構造のセパレータを用いることができる。この例では、図 2 および図 3 に示すように、負極活物質層 2 4 3 の幅  $b_1$  は、正極活物質層 2 2 3 の幅  $a_1$  よりも少し広い。さらにセパレータ 2 6 2、2 6 4 の幅  $c_1$ 、 $c_2$  は、負極活物質層 2 4 3 の幅  $b_1$  よりも少し広い（ $c_1$ 、 $c_2 > b_1 > a_1$ ）。

30

#### 【 0 0 3 0 】

なお、図 1 および図 2 に示す例では、セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、シート状の部材で構成されている。セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、正極活物質層 2 2 3 と負極活物質層 2 4 3 とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する部材であればよい。従って、シート状の部材に限定されない。セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、シート状の部材に代えて、例えば、正極活物質層 2 2 3 または負極活物質層 2 4 3 の表面に形成された絶縁性を有する粒子の層で構成してもよい。ここで、絶縁性を有する粒子としては、絶縁性を有する無機フィラー（例えば、金属酸化物、金属水酸化物などのフィラー）、或いは、絶縁性を有する樹脂粒子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの粒子）で構成してもよい。

40

#### 【 0 0 3 1 】

##### 電池ケース 3 0 0

また、この例では、電池ケース 3 0 0 は、図 1 に示すように、いわゆる角型の電池ケースであり、容器本体 3 2 0 と、蓋体 3 4 0 とを備えている。容器本体 3 2 0 は、有底四角

50

筒状を有しており、一側面（上面）が開口した扁平な箱型の容器である。蓋体 340 は、当該容器本体 320 の開口（上面の開口）に取り付けられて当該開口を塞ぐ部材である。

【0032】

車載用の二次電池では、車両の燃費を向上させるため、重量エネルギー効率（単位重量当りの電池の容量）を向上させることが望まれる。このため、この実施形態では、電池ケース 300 を構成する容器本体 320 と蓋体 340 は、アルミニウム、アルミニウム合金などの軽量金属が採用されている。これにより重量エネルギー効率を向上させることができる。

【0033】

電池ケース 300 は、捲回電極体 200 を収容する空間として、扁平な矩形の内部空間を有している。また、図 1 に示すように、電池ケース 300 の扁平な内部空間は、捲回電極体 200 よりも横幅が少し広い。この実施形態では、電池ケース 300 は、有底四角筒状の容器本体 320 と、容器本体 320 の開口を塞ぐ蓋体 340 とを備えている。また、電池ケース 300 の蓋体 340 には、電極端子 420、440 が取り付けられている。電極端子 420、440 は、電池ケース 300（蓋体 340）を貫通して電池ケース 300 の外部に出ている。また、蓋体 340 には注液孔 350 と安全弁 360 とが設けられている。

10

【0034】

捲回電極体 200 は、図 2 に示すように、捲回軸 WL に直交する一方向において扁平に押し曲げられている。図 2 に示す例では、正極集電体 221 の未塗工部 222 と負極集電体 241 の未塗工部 242 は、それぞれセパレータ 262、264 の両側において、らせん状に露出している。図 6 に示すように、この実施形態では、未塗工部 222、242 の中間部分 224、244 を寄せ集め、電極端子 420、440 の先端部 420a、440a に溶接している。この際、それぞれの材質の違いから、電極端子 420 と正極集電体 221 の溶接には、例えば、超音波溶接が用いられる。また、電極端子 440 と負極集電体 241 の溶接には、例えば、抵抗溶接が用いられる。ここで、図 6 は、捲回電極体 200 の未塗工部 222（242）の中間部分 224（244）と電極端子 420（440）との溶接箇所を示す側面図であり、図 1 の VI-VI 断面図である。

20

【0035】

捲回電極体 200 は、扁平に押し曲げられた状態で、蓋体 340 に固定された電極端子 420、440 に取り付けられる。かかる捲回電極体 200 は、図 1 に示すように、容器本体 320 の扁平な内部空間に収容される。容器本体 320 は、捲回電極体 200 が収容された後、蓋体 340 によって塞がれる。蓋体 340 と容器本体 320 の合わせ目 322（図 1 参照）は、例えば、レーザ溶接によって溶接されて封止されている。このように、この例では、捲回電極体 200 は、蓋体 340（電池ケース 300）に固定された電極端子 420、440 によって、電池ケース 300 内に位置決めされている。

30

【0036】

電解液

その後、蓋体 340 に設けられた注液孔 350 から電池ケース 300 内に電解液が注入される。電解液は、水を溶媒としていない、いわゆる非水電解液が用いられている。この例では、電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（例えば、体積比 1：1 程度の混合溶媒）に LiPF<sub>6</sub> を約 1 mol / リットルの濃度で含有させた電解液が用いられている。その後、注液孔 350 に金属製の封止キャップ 352 を取り付け（例えば溶接して）電池ケース 300 を封止する。なお、電解液は、ここで例示された電解液に限定されない。例えば、従来からリチウムイオン二次電池に用いられている非水電解液は適宜に使用することができる。

40

【0037】

空孔

ここで、正極活物質層 223 は、例えば、正極活物質粒子 610 と導電材 620 の粒子間などに、空洞とも称すべき微小な隙間 225 を有している（図 4 参照）。かかる正極活

50

物質層 2 2 3 の微小な隙間には電解液（図示省略）が浸み込み得る。また、負極活物質層 2 4 3 は、例えば、負極活物質 7 1 0 の粒子間などに、空洞とも称すべき微小な隙間 2 4 5 を有している（図 5 参照）。ここでは、かかる隙間 2 2 5、2 4 5（空洞）を適宜に「空孔」と称する。また、捲回電極体 2 0 0 は、図 2 に示すように、捲回軸 W L に沿った両側において、未塗工部 2 2 2、2 4 2 が螺旋状に巻かれている。かかる捲回軸 W L に沿った両側 2 5 2、2 5 4 において、未塗工部 2 2 2、2 4 2 の隙間から、電解液が浸み込みうる。このため、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の内部では、正極活物質層 2 2 3 と負極活物質層 2 4 3 に電解液が浸み渡っている。

#### 【 0 0 3 8 】

##### ガス抜け経路

また、この例では、当該電池ケース 3 0 0 の扁平な内部空間は、扁平に変形した捲回電極体 2 0 0 よりも少し広い。捲回電極体 2 0 0 の両側には、捲回電極体 2 0 0 と電池ケース 3 0 0 との間に隙間 3 1 0、3 1 2 が設けられている。当該隙間 3 1 0、3 1 2 は、ガス抜け経路になる。例えば、過充電が生じた場合などにおいて、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の温度が所定値以上になると、電解液の分解等により発生するガスによって電池ケース 3 0 0 の内圧が上昇する場合がある。この実施形態では、発生したガスは、捲回電極体 2 0 0 の両側における捲回電極体 2 0 0 と電池ケース 3 0 0 との隙間 3 1 0、3 1 2 を通して安全弁 3 6 0 の方へ移動し、安全弁 3 6 0 から電池ケース 3 0 0 の外に排気される。

10

#### 【 0 0 3 9 】

かかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 では、正極集電体 2 2 1 と負極集電体 2 4 1 は、電池ケース 3 0 0 を貫通した電極端子 4 2 0、4 4 0 を通じて外部の装置に電氣的に接続されている。以下、充電時と放電時のリチウムイオン二次電池 1 0 0 の動作を説明する。

20

#### 【 0 0 4 0 】

##### 充電時の動作

図 7 は、かかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 の充電時の状態を模式的に示している。充電時においては、図 7 に示すように、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の電極端子 4 2 0、4 4 0（図 1 参照）は、充電器 2 9 0 に接続される。充電器 2 9 0 の作用によって、充電時には、正極活物質層 2 2 3 中の正極活物質からリチウムイオン（Li）が電解液 2 8 0 に放出される。また、正極活物質層 2 2 3 からは電荷が放出される。放出された電荷は、導電材（図示省略）を通じて正極集電体 2 2 1 に送られ、さらに、充電器 2 9 0 を通じて負極シート 2 4 0 へ送られる。また、負極シート 2 4 0 では電荷が蓄えられるとともに、電解液 2 8 0 中のリチウムイオン（Li）が、負極活物質層 2 4 3 中の負極活物質に吸収され、かつ、貯蔵される。

30

#### 【 0 0 4 1 】

##### 放電時の動作

図 8 は、かかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 の放電時の状態を模式的に示している。放電時には、図 8 に示すように、負極シート 2 4 0 から正極シート 2 2 0 に電荷が送られるとともに、負極活物質層 2 4 3 に貯蔵されたリチウムイオンが、電解液 2 8 0 に放出される。また、正極では、正極活物質層 2 2 3 中の正極活物質に電解液 2 8 0 中のリチウムイオンが取り込まれる。

40

#### 【 0 0 4 2 】

このようにリチウムイオン二次電池 1 0 0 の充放電において、電解液 2 8 0 を介して、正極活物質層 2 2 3 と負極活物質層 2 4 3 との間でリチウムイオンが行き来する。また、充電時においては、正極活物質から導電材を通じて正極集電体 2 2 1 に電荷が送られる。これに対して、放電時においては、正極集電体 2 2 1 から導電材を通じて正極活物質に電荷が戻される。

#### 【 0 0 4 3 】

充電時においては、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズなほど、効率的で急速な充電が可能になると考えられる。放電時においては、リチウムイオンの移動およ

50

び電子の移動がスムーズなほど、電池の抵抗が低下し、放電量が増加し、電池の出力が向上すると考えられる。

【0044】

他の電池形態

なお、上記はリチウムイオン二次電池の一例を示すものである。リチウムイオン二次電池は上記形態に限定されない。また、同様に金属箔に電極合剤が塗工された電極シートは、他にも種々の電池形態に用いられる。例えば、他の電池形態として、円筒型電池或いはラミネート型電池などが知られている。円筒型電池は、円筒型の電池ケースに捲回電極体を収容した電池である。また、ラミネート型電池は、正極シートと負極シートとをセパレータを介在させて積層した電池である。

10

【0045】

以下、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を説明する。

【0046】

リチウムイオン二次電池100A

図9は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aを示している。図10は、リチウムイオン二次電池100Aの捲回電極体200Aを展開した展開図である。また、図11は、当該リチウムイオン二次電池100Aの負極シート240Aを示す図である。リチウムイオン二次電池100Aの基本的な構造は、図1から図8に示すリチウムイオン二次電池100と同じであり、ここでは重複した説明を省略する。また、適宜に上述したリチウムイオン二次電池100の図を参照して説明する。

20

【0047】

金属リチウム120

図9に示すリチウムイオン二次電池100Aでは、負極シート240Aは、負極集電体241の未塗工部242に金属リチウム120が取り付けられている。この実施形態では、図10および図11に示すように、負極集電体241の長さ方向に沿って金属リチウム120が取り付けられている。より具体的には、図11に示すように、金属リチウム120は、細長い帯状の箔（この実施形態では、幅2mm程度の帯状の箔）であり、負極活物質層243の縁243aに沿って取り付けられている。この際、負極集電体241の未塗工部242に金属リチウム120を貼り付ける方法は、特に限定されない。例えば、エンボス処理により、箔状の金属リチウム120と、負極集電体241の未塗工部242とを圧着させるとよい。これにより、接着剤やビスなどを用いずに、箔状の金属リチウム120を負極集電体241の未塗工部242に貼り付けることができる。

30

【0048】

この実施形態では、負極活物質として炭素材料が用いられている。この試験用電池では、捲回電極体200Aを電池ケース300に収容し、電解液を入れる。この際、初期段階において、負極活物質として炭素材料の電位は3V程度であり、金属リチウム120の電位は0Vである。このため、初期段階でリチウムイオン二次電池100Aを放置すると、負極活物質層243と金属リチウム120との電位差により、金属リチウム120が溶出し、さらに金属リチウム120から溶出したリチウムイオンが負極活物質層243に浸入していく。このため、金属リチウム120から供給されたリチウムイオンが負極活物質層243全体に拡散し易く、リチウムイオン二次電池100Aの充放電サイクル特性が向上する。

40

【0049】

この場合、電解液を入れた後、10時間程度放置することによって、金属リチウム120から供給されたリチウムイオンを、負極活物質層243に十分に浸入させることができる。さらに、金属リチウム120から供給されたリチウムイオンを、負極活物質層243に十分に浸入していると、電池電圧は概ね2.0V以上になる。このため、捲回電極体200を電池ケース300に収容し、電解液を入れた後、例えば、10時間程度放置し、かつ、電池電圧が2.0V以上になった後で初期充電を行なうとよい。

【0050】

50

### 金属リチウム120の配置

また、この実施形態では、リチウムイオン二次電池100Aは、図9に示すように、帯状の負極集電体241の幅方向片側の縁部に沿って未塗工部242が設けられている。さらに、金属リチウム120は、図11に示すように、当該負極集電体241の未塗工部242に、負極集電体241の長さ方向に沿って取り付けられている。

#### 【0051】

この場合、金属リチウム120から供給されるリチウムイオンは、負極活物質層243の全体にわたって拡散するためには、例えば、負極活物質層243を幅方向に横断するとよい。この際、金属リチウムから供給されるリチウムイオンが負極活物質層243の全体にわたって拡散するのに要する、リチウムイオンの移動距離が総じて短い。このように、リチウムイオン二次電池100Aは、負極活物質層243全体にリチウムイオンが拡散しやすく、負極活物質層243全体として金属リチウム120を取り付けた効果が得られやすい。

10

#### 【0052】

リチウムイオン二次電池100Aは、特に、充電状態(SOC: state of charge)が低い場合における出力が向上する。図12は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aの出力特性を、金属リチウム120が取り付けられていない場合と比べた典型的なグラフである。図12中、Aは本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aの出力特性(充電状態-電圧)を示しており、Bは金属リチウム120が取り付けられていない場合の出力特性(充電状態-電圧)を示している。すなわち、Bで示されたリチウムイオン二次電池は、金属リチウム120が取り付けられていない点を除いて、Aで示された本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aと同じ構成である。

20

#### 【0053】

図12中のBで示すように、金属リチウム120が取り付けられていない場合には、SOCが低下すると(図示例では、SOCが10%程度に低下すると)、出力(電圧)が急激に低下する。これに対して、金属リチウム120が取り付けられているリチウムイオン二次電池100Aでは、SOCが5%程度から出力(電圧)が急激に低下する。このように、金属リチウム120が取り付けられることによって、リチウムイオン二次電池100Aは低い充電状態で出力を高く維持することができる。

30

#### 【0054】

さらに、この実施形態では、金属リチウム120は、図11に示すように、細長い帯状の箔(この実施形態では、幅3mm程度の帯状の箔)であり、負極活物質層243の縁243aに沿って取り付けられている。当該負極活物質層243の縁243aは、電解液を通じてリチウムイオンが負極活物質層243に浸入する入り口である。この実施形態では、当該負極活物質層243の縁243aに沿って細長い帯状の金属リチウム120が取り付けられているので、金属リチウム120から供給されるリチウムイオンが負極活物質層243に効率よく浸入する。このため、負極活物質層243において金属リチウム120が不足するのをより効果的に防止できる。

40

#### 【0055】

さらに、この実施形態では、負極集電体241の未塗工部242は、図9および図13に示すように、捲回された状態において中間部分244が寄せ集められて負極端子440に溶接されている。図13は、寄せ集められて溶接された負極集電体241の未塗工部242の中間部分244を示す断面図(図9のX I I I - X I I I断面)である。なお、図示の便宜上、図13は特に簡略的に図示している。この実施形態では、図13に示すように、金属リチウム120は、細長い帯状の箔であり、負極活物質層243の縁243aに沿って取り付けられている。

#### 【0056】

このリチウムイオン二次電池100Aでは、帯状の負極集電体241の幅方向片側の縁部に沿って未塗工部242が設けられている。そして、未塗工部242を除いて負極集電

50

体 2 4 1 の両面に負極活物質層 2 4 3 が保持されている。かかる負極集電体 2 4 1 は、図 9 に示すように、捲回された状態において中間部分 2 4 4 が寄せ集められて溶接されている。この場合、図 1 3 に示すように、負極活物質層 2 4 3 の縁 2 4 3 a の近傍には、若干の隙間がある。この実施形態では、かかる隙間に箔状の金属リチウム 1 2 0 を収めている。

#### 【 0 0 5 7 】

このように、リチウムイオン二次電池 1 0 0 A では、負極集電体 2 4 1 は捲回された状態において、未塗工部 2 4 2 の中間部分 2 4 4 が寄せ集められて溶接されている。この場合、図 1 3 に示すように、負極活物質層 2 4 3 が配置された領域は、図 1 3 に示すように、捲回された負極集電体 2 4 1 によって仕切られている。この実施形態では、負極集電体 2 4 1 によって仕切られた各空間において、負極活物質層 2 4 3 の縁 2 4 3 a に細長い箔状の金属リチウム 1 2 0 が取り付けられている。このため、金属リチウム 1 2 0 から供給されるリチウムイオンがより効率よく負極活物質層 2 4 3 に浸入する。

10

#### 【 0 0 5 8 】

この実施形態では、図 1 3 に示すように、金属リチウム 1 2 0 は、負極集電体 2 4 1 の片面に配置されている。ここでは、負極集電体 2 4 1 や負極活物質層 2 4 3 に対する、金属リチウム 1 2 0 の厚さや、捲回工程の作業性を考慮して、箔状の金属リチウム 1 2 0 を負極集電体 2 4 1 の片面に配置している。この場合、金属リチウム 1 2 0 を負極集電体 2 4 1 の片面にのみ配置すればよいので、金属リチウム 1 2 0 の取り付けが容易である。

#### 【 0 0 5 9 】

また、図 1 4 に示すように、金属リチウム 1 2 0 は、負極集電体 2 4 1 の両面に配置してもよい。この場合でも、負極集電体 2 4 1 の未塗工部 2 4 2 の中間部分 2 4 4 が寄せ集められて溶接された構成において、負極集電体 2 4 1 で仕切られる各空間に金属リチウム 1 2 0 が配置することができる。また、この実施形態では、負極集電体 2 4 1 の両面に負極活物質層 2 4 3 があり、負極集電体 2 4 1 の両面の負極活物質層 2 4 3 により均一に金属リチウム 1 2 0 を供給することができる。

20

#### 【 0 0 6 0 】

この実施形態では、金属リチウム 1 2 0 は、負極集電体 2 4 1 の長さ方向に沿って取り付けられているが、負極集電体 2 4 1 は捲回され、さらに扁平に押し曲げられる。図 1 5 に示すように、金属リチウム 1 2 0 は、負極集電体 2 4 1 の長さ方向に沿って間欠的に取り付けられていてもよい。かかる形態では、例えば、2 mm ~ 1 5 mm 程度の長さの箔状の金属リチウム 1 2 0 が、間隔を開けて負極集電体 2 4 1 に取り付けられていてもよい。これにより、金属リチウム 1 2 0 が長さ方向に取り付けられた状態での負極集電体 2 4 1 の可撓性を確保することができる。

30

#### 【 0 0 6 1 】

以上、金属リチウム 1 2 0 から供給されるリチウムイオンが負極活物質層 2 4 3 へ拡散するのに、特に適した金属リチウム 1 2 0 の配置例を挙げた。金属リチウム 1 2 0 の配置は、上記に限定されない。

#### 【 0 0 6 2 】

金属リチウム 1 2 0 は、例えば、図 1 6 に示すように、負極端子 4 4 0 に取り付けてもよい。また、図 1 7 に示すように、金属リチウム 1 2 0 は、捲回された負極集電体 2 4 1 の最外周の未塗工部 2 4 2 に取り付けてもよい。なお、図 1 7 に示す形態では、負極端子 4 4 0 の構造は、図 9 および図 1 6 の形態と異なる。このような場合でも、金属リチウム 1 2 0 は、初期段階における負極活物質として炭素材料と、金属リチウム 1 2 0 との電位差によって、金属リチウム 1 2 0 から溶出したリチウムイオンが負極活物質層 2 4 3 に浸入していく。このため、金属リチウム 1 2 0 から供給されたリチウムイオンが負極活物質層 2 4 3 全体に拡散し易く、リチウムイオン二次電池 1 0 0 A の充放電サイクル特性が向上する。

40

#### 【 0 0 6 3 】

金属リチウム 1 2 0 の量

50

また、取り付けられる金属リチウム120は、負極の可逆容量の10%以上30%以下であるとよい。ここで、「負極の可逆容量」は、リチウムイオン二次電池100に可逆的に充放電できる電気量が相当する。すなわち、負極活物質として炭素材料が用いられている場合、初期充電によって負極に挿入されたリチウムの一部が、実質的に負極に固定され、負極から放出されない。このため、初めて充電（初期充電）を行うと、当該充電量に見合った量を放電できない事象が生じ得る。「負極の可逆容量」は、実質的にリチウムイオン二次電池100に充放電できる電気量である。「負極の可逆容量」は、例えば、負極を金属リチウムの対極として、金属リチウムの電位(0V)まで充電し、約1.5V(Li/Li<sup>+</sup>)まで放電した時の放電容量を測定することによって定めるとよい。

#### 【0064】

例えば、負極の可逆容量が6Ahである場合には、負極の可逆容量の20%は1.2Ahであり、当該1.2Ahに相当する金属リチウム120を負極集電体241の未塗工部242に取り付けるとよい。ここで、1.2Ahに相当する金属リチウム120は、理論的には凡そ311mgである。

#### 【0065】

ここでは、試験用電池を用意し、金属リチウム120の量を変えて、リチウムイオン二次電池100Aの特性を調べた。

#### 【0066】

試験用電池

試験用電池の基本構成は、図16に示す形態であり、ここでは、負極端子440に金属リチウム120が取り付けられている。

#### 【0067】

ここで、試験用電池では、凡そ15μm厚、幅114.0mm、長さ3000mmのアルミニウム箔からなる正極集電体221の両面に正極活物質層223が形成されている。正極活物質層223に含まれる正極活物質はLiNiCoAlO<sub>2</sub>の複合酸化物、導電材はアセチレンブラック(AB)、結着剤はポリフッ化ビニリデン(PVDF)である。正極活物質と導電材と結着剤とは、重量比において、正極活物質：導電材：結着剤=100：5：5とした。正極シート220は、正極集電体221に正極活物質層223が塗工された部分の厚さが圧延後において凡そ100μmであり、正極集電体221の両面に凡そ42~43μmの厚さの正極活物質層223が形成されている。また、正極集電体221に正極活物質層223が塗工された幅は、98.0mmである。

#### 【0068】

また、試験用電池では、凡そ20μm厚、幅119.0mm、長さ3300mmの銅箔からなる負極集電体241の両面に負極活物質層243が形成されている。負極活物質層243に含まれる負極活物質は黒鉛、結着剤はポリフッ化ビニリデン(PVDF)である。負極活物質と結着剤とは、重量比において、負極活物質：結着剤=100：7とした。負極シート240は、負極集電体241に負極活物質層243が塗工された部分の厚さが圧延後において凡そ120μmであり、負極集電体241の両面に凡そ50μmの厚さの負極活物質層243が形成されている。また、負極集電体241に負極活物質層243が塗工された幅は、103.0mmである。

#### 【0069】

また、セパレータ262、264には、ポリエチレン(PE)の両側をポリプロピレン(PP)で挟んだ3層構造(PP/PE/PP)のセパレータが用いられている。当該セパレータ262、264の厚さは、20μmである。また、電解液には、エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)とを、EC：DMC：EMC=3：4：3の体積比で混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を約1mol/リットルの濃度で含有させた電解液を用いた。電解液は、負極端子440に金属リチウム120が取り付けられた状態で注液されている。

#### 【0070】

サンプル

10

20

30

40

50

ここでは、上述した試験用電池について、負極端子 440 に取り付けられた金属リチウム 120 の量を変えた複数のサンプルを用意して、負極近傍に取り付けるのに適当な金属リチウム 120 の量を調べた。

#### 【0071】

ここでは、各サンプルに対して、所定のコンディショニング工程を行い、SOC 20% の充電状態における出力特性を測定した。

#### 【0072】

##### コンディショニング

次に、上記のように構築した試験用電池について、電解液を注入した後で、10 時間程度放置し、電池電圧が 2.0 V 以上になってから初期充電を行なった。コンディショニング工程は、次の手順 1、2 によって行なわれる。

10

手順 1：1 C の定電流充電にて 4.1 V に到達した後、5 分間休止する。

手順 2：手順 1 の後、定電圧充電にて 1.5 時間充電し、5 分間休止する。

#### 【0073】

##### 定格容量の測定

次に、定格容量は、上記コンディショニング工程の後、試験用電池について、温度 25、3.0 V から 4.1 V の電圧範囲で、次の手順 1～3 によって測定される。

手順 1：1 C の定電流放電によって 3.0 V に到達後、定電圧放電にて 2 時間放電し、その後、10 秒間休止する。

手順 2：1 C の定電流充電によって 4.1 V に到達後、定電圧充電にて 2.5 時間充電し、その後、10 秒間休止する。

20

手順 3：0.5 C の定電流放電によって 3.0 V に到達後、定電圧放電にて 2 時間放電し、その後、10 秒間停止する。

定格容量：手順 3 における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放電容量 (CCV 放電容量) を定格容量とする。この試験用電池では、定格容量が凡そ 4.6 Ah になる。

#### 【0074】

##### SOC 調整

SOC 調整は、次の 1、2 の手順によって調整される。ここで、SOC 調整は、上記コンディショニング工程および定格容量の測定の後で行なうとよい。また、ここでは、温度による影響を一定にするため、25 の温度環境下で SOC 調整を行なっている。

30

手順 1：3 V から 1 C の定電流で充電し、定格容量の凡そ 20% の充電状態 (SOC 20%) にする。

手順 2：手順 1 の後、2.5 時間、定電圧充電する。

これにより、試験用電池は、所定の充電状態に調整することができる。

#### 【0075】

##### SOC 20% での出力特性

ここでは、試験用電池を SOC 20% での出力特性で評価した。SOC 20% での出力特性は、以下の通りに、測定した。

#### 【0076】

SOC 20% に調整した試験用電池に対して、SOC 20% に調整した試験用電池を所定のパルス電流で放電する。この際、パルス電流を 0.3 C、1 C、3 C、5 C、10 C と順に階段状に増加させ、それぞれ放電開始から 10 秒後の正極端子 420 と負極端子 440 の端子間の電圧 (端子電圧) を測定した。そして、パルス電流を 0.3 C、1 C、3 C、5 C、10 C にした場合に測定された端子電圧を基に、試験用電池の放電終止電圧である 3.0 V に外挿した電流値 CA を最小 2 乗法によって直線近似して求めた。ここで、試験用電池の出力 CW1 は、 $CW1 = CA (A) \times 3.0 (V)$  で求められる。かかる出力 CW1 を、SOC 20% での出力特性とした。

40

#### 【0077】

表 1 は、サンプル 1～5 について、SOC 20% での出力特性を示している。ここで、

50

SOC 20%での出力特性が大きいほど、試験用電池は、低い充電状態でも出力が維持されると考えられる。

【表 1】

	金属リチウム120の量 (負極可逆容量に対するLi量)	出力(W)
		SOC20%
サンプル1	20%相当容量	550
サンプル2	10%相当容量	500
サンプル3	30%相当容量	520
サンプル4	40%相当容量	350
サンプル5	5%相当容量	300

10

【0078】

この場合、サンプル1は、負極端子440に取り付けた金属リチウム120を負極の可逆容量に対する20%相当の量にした。サンプル1では、SOC 20%での出力特性は550Wであった。

【0079】

また、サンプル2は、負極端子440に取り付けた金属リチウム120を負極の可逆容量に対する10%相当の量にした。サンプル2では、SOC 20%での出力特性は500Wであった。

20

【0080】

また、サンプル3は、負極端子440に取り付けた金属リチウム120を負極の可逆容量に対する30%相当の量にした。サンプル3では、SOC 20%での出力特性は520Wであった。

【0081】

また、サンプル4は、負極端子440に取り付けた金属リチウム120を負極の可逆容量に対する40%相当の量にした。サンプル4では、SOC 20%での出力特性は350Wであった。

30

【0082】

また、サンプル5は、負極端子440に取り付けた金属リチウム120を負極の可逆容量に対する5%相当の量にした。サンプル5では、SOC 20%での出力特性は300Wであった。

【0083】

ここで、負極端子440に取り付けた金属リチウム120が負極の可逆容量に対して5%相当程度の量では、金属リチウム120の量が不十分であることが考えられる。また、負極端子440に取り付けた金属リチウム120が負極の可逆容量に対して40%相当程度の量では、負極端子440に取り付けた金属リチウム120の一部が負極活物質層243に浸入せずに残留していることが考えられる。金属リチウム120の一部が負極活物質層243に浸入せずに残留していると、例えば、残留した金属リチウム120が電解液と副反応を起こして、試験用電池の内部抵抗が大きくなり、SOC 20%での出力特性が低下する。

40

【0084】

このように、負極近傍に取り付ける金属リチウム120は、負極の可逆容量に対して10%以上30%以下程度の量であれば、試験用電池のSOC 20%での出力特性は、概ね500W以上であり、金属リチウム120を取り付けた効果がより適切に得られると考えられる。このため、上述したリチウムイオン二次電池100Aにおいて、負極集電体241の未塗工部242およびその近傍に取り付けられる金属リチウムは、負極の可逆容量に

50

対して10%以上30%以下程度の量が望ましい。これにより、リチウムイオン二次電池100Aの出力は、低い充電状態でも高く維持される。なお、金属リチウム120は、より好ましくは負極の可逆容量の12%以上、さらに好ましくは15%以上であるとよい。また、金属リチウム120は、より好ましくは負極の可逆容量の28%以下、さらに好ましくは25%以下であるとよい。

#### 【0085】

以上、説明したように、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aは、例えば、図9に示すように、帯状の正極集電体221と、帯状の負極集電体241とを備えている。帯状の正極集電体221には、幅方向片側の縁部に沿って未塗工部222が設けられている。また、当該未塗工部222を除いて正極集電体221の両面に正極活物質層223が保持されている。帯状の負極集電体241には、幅方向片側の縁部に沿って未塗工部242が設けられている。また、当該未塗工部242を除いて負極集電体241の両面に負極活物質層243が保持されている。正極活物質層223と負極活物質層243との間にはセパレータ262、264が介在している。

10

#### 【0086】

負極集電体241の未塗工部242は、正極集電体221の幅方向において正極集電体221の未塗工部222とは反対側に配置されている。また、セパレータ262、264を介在させた状態において負極活物質層243が正極活物質層223を覆うように、負極活物質層243と正極活物質層223とが重ねられている。さらに正極集電体221と負極集電体241とが、正極集電体221の幅方向に設定された捲回軸WL周りに捲回されている。このリチウムイオン二次電池100Aでは、かかる負極集電体241の未塗工部242およびその近傍に金属リチウム120が取り付けられている。

20

#### 【0087】

かかるリチウムイオン二次電池100Aによれば、金属リチウム120が負極集電体241の未塗工部242およびその近傍に取り付けられているので、金属リチウム120から供給されたリチウムイオンが負極活物質層243全体に拡散し易い。このため、リチウムイオン二次電池100Aの充放電サイクル特性が向上する。

#### 【0088】

また、リチウムイオン二次電池100Aは、図9に示すように、負極集電体241の未塗工部242は、捲回された状態において中間部分244が寄せ集められて負極端子440が溶接されていてもよい。この場合、金属リチウム120は、図9に示すように、未塗工部242に取り付けられていてもよい。また、金属リチウム120は、図16に示すように、未塗工部242の近傍において負極端子440に取り付けられていてもよい。負極端子440に金属リチウム120を取り付ける場合には、当然ではあるが、金属リチウム120は電池ケース300内において負極端子440に取り付けられているとよい。

30

#### 【0089】

また、金属リチウム120は、図9から図11に示すように、負極集電体241の未塗工部242に、負極集電体241の長さ方向に沿って取り付けられていてもよい。この場合、金属リチウム120から供給されるリチウムイオンは、負極活物質層243の全体にわたって拡散するのに、例えば、負極活物質層243を幅方向に横断するとよい。このため、リチウムイオン二次電池100Aは、負極活物質層243全体にリチウムイオンが拡散しやすく、負極活物質層243全体として金属リチウム120を取り付けた効果が得られやすい。

40

#### 【0090】

さらに、金属リチウム120は、図11に示すように、細長い帯状の箔であり、負極活物質層243の縁243aに沿って取り付けられているとよい。当該負極活物質層243の縁243aは、電解液を通じてリチウムイオンが負極活物質層243に浸入する入り口である。この実施形態では、当該負極活物質層243の縁243aに沿って細長い帯状の金属リチウム120が取り付けられているので、金属リチウム120から供給されるリチウムイオンが負極活物質層243に効率よく浸入する。このため、負極活物質層243に

50

において金属リチウム 120 が不足するのをより効果的に防止できる。

【0091】

また、金属リチウム 120 は、図 15 に示すように、負極集電体 241 の長さ方向に沿って間欠的に取り付けられていてもよい。これにより、金属リチウム 120 が長さ方向に取り付けられた状態での負極集電体 241 の可撓性を確保することができる。

【0092】

また、金属リチウム 120 は、負極集電体 241 の片面に配置されていてもよいし、負極集電体 241 の両面に配置されていてもよい。

【0093】

また、金属リチウム 120 は、負極の可逆容量の 10% 以上 30% 以下であるとよい。これにより、リチウムイオン二次電池 100A の出力は、低い充電状態でも高く維持される。

【0094】

以上、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を説明した。なお、本発明は、特に言及されない限りにおいて、上述した何れの実施形態にも限定されない。

【0095】

例えば、上述した実施形態では、扁平に押し曲げた捲回電極体 200 を角型の電池ケース 300 に収容したリチウムイオン二次電池 100A を例示した。扁平に押し曲げた捲回電極体 200 を軟らかい容器に収容した、いわゆるラミネート型の電池を構成してもよい。

【0096】

図 18 は、ラミネート型のリチウムイオン二次電池 100B を示している。ラミネート型の電池の容器 300B (外装材) は、2点鎖線で示されており、例えば、アルミニウム製のラミネートフィルムを用いるとよい。捲回電極体 200B は、図 9 に示すリチウムイオン二次電池 100A の捲回電極体 200A と概ね同じ構造を有しており、同じ作用を奏する部材、部位には同じ符号を付している。

【0097】

この実施形態では、捲回電極体 200B の捲回軸 WL に沿って、一方に正極集電体 221 の未塗工部 222B、他方に負極集電体 241 の未塗工部 242B がセパレータ 262、264 からみ出ている。そして、当該はみ出た部位において、正極集電体 221 の未塗工部 222B の中間部分 224B が寄せ集められており、当該中間部分 224B に正極端子 420B が取り付けられている。同様に、負極集電体 241 の未塗工部 242B の中間部分 244B が寄せ集められており、当該中間部分 244B に負極端子 440B が取り付けられている。

【0098】

このように、本発明は、ラミネート型の電池として構成してもよく、この場合でも、かかる負極集電体 241 の未塗工部 242B およびその近傍に金属リチウム 120 が取り付けられているとよい。これにより、金属リチウム 120 から供給されたリチウムイオンが負極活物質層 243 全体に拡散し、リチウムイオン二次電池 100B の充放電サイクル特性、特に低い充電状態におけるリチウムイオン二次電池 100B の出力特性が向上する。

【0099】

また、上述したように、本発明は、特に低い充電状態におけるリチウムイオン二次電池の出力特性向上に寄与する。このため、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、特に、低い充電状態における出力特性について要求されるレベルが高いハイブリッド車 (特に、プラグインハイブリッド車) 若しくは電気自動車の駆動用電池など車両駆動電源用の二次電池に好適である。

【0100】

この場合、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、図 19 に示すように、二次電池の複数個を接続して組み合わせた組電池の形態で、自動車などの車両 1 のモータ (電動機) を駆動させる車両駆動用電池 1000 として好適に利用され得る。

10

20

30

40

50

特に、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、低い充電量でも安定して高い出力を発揮することができ、より低い充電量での使用に耐えうる。このため、電池を効率よく使用することができるとともに、容量について要求されるレベルが高い場合でも、使用する電池の数を少なくでき、コストダウンを図ることができる。本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、例えば、ハイブリッド車（特に、プラグインハイブリッド車）若しくは電気自動車の駆動用電池として、例えば、定格容量が3.0Ah以上のリチウムイオン二次電池に好適である。

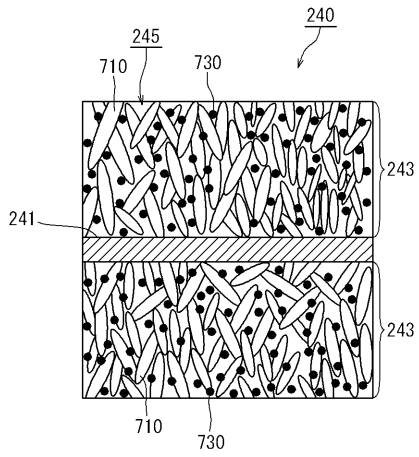
【符号の説明】

【0101】

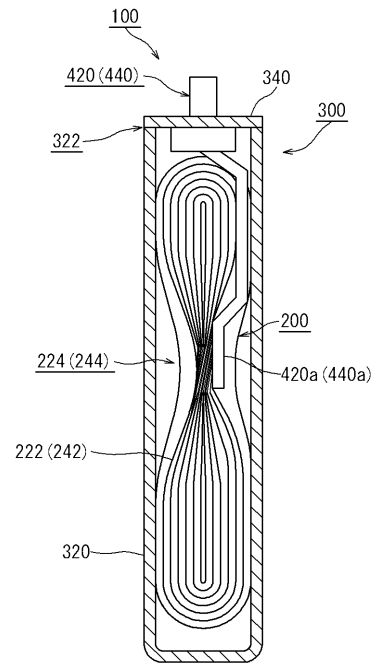
1	車両	10
100、100A、100B	リチウムイオン二次電池	
120	金属リチウム	
200、200A、200B	捲回電極体	
220	正極シート	
221	正極集電体	
222、222B	未塗工部	
223	正極活物質層	
224、224B	中間部分	
225	隙間	
240、240A	負極シート	20
241	負極集電体	
242、242B	未塗工部	
243	負極活物質層	
243a	負極活物質層の縁	
244、244B	中間部分	
245	隙間	
252、254	捲回電極体の捲回軸に沿った両側	
262、264	セパレータ	
280	電解液	
290	充電器	30
300	電池ケース	
300B	容器（外装材、ラミネートフィルム）	
310、312	隙間	
320	容器本体	
322	蓋体と容器本体の合わせ目	
340	蓋体	
350	注液孔	
352	封止キャップ	
360	安全弁	
420、420B	正極端子（電極端子）	40
420a	正極端子（電極端子）の先端部	
440、440B	負極端子（電極端子）	
440a	負極端子（電極端子）の先端部	
610	正極活物質粒子	
620	導電材	
630	バインダ	
710	負極活物質	
730	バインダ	
1000	車両駆動用電池	
WL	捲回軸	50



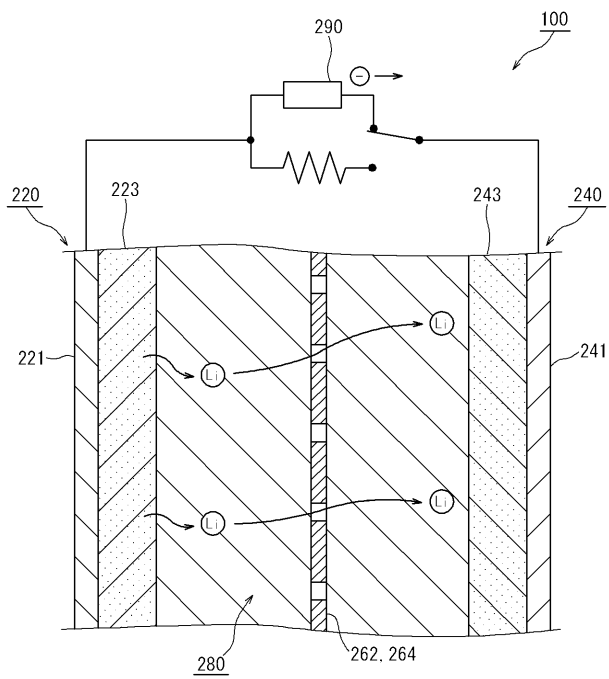
【 図 5 】



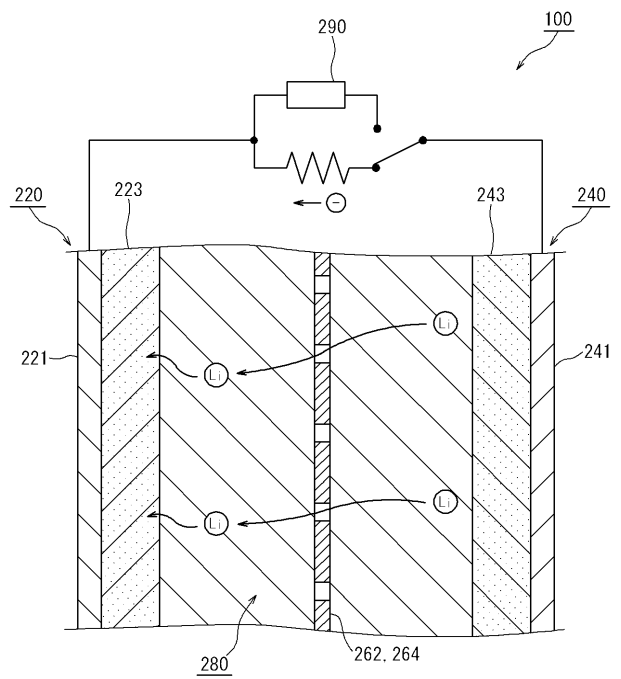
【 図 6 】



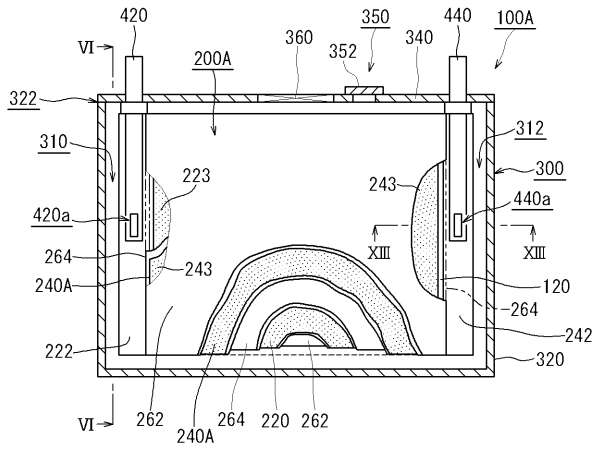
【 図 7 】



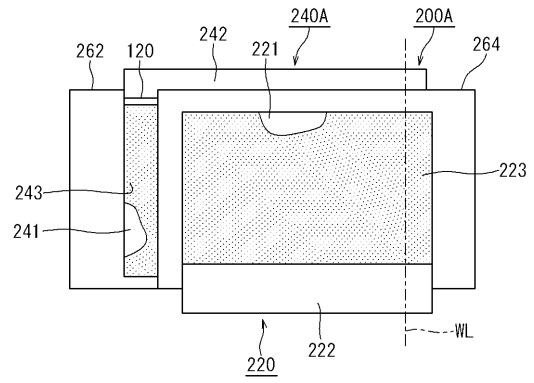
【 図 8 】



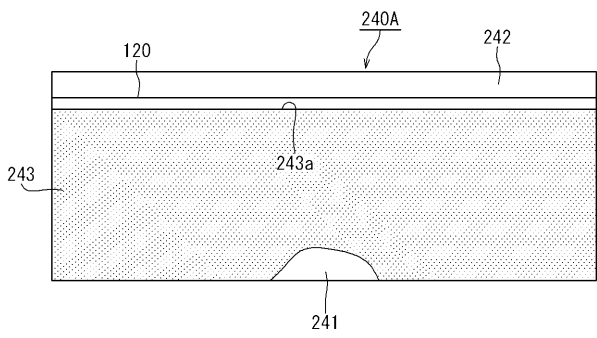
【 図 9 】



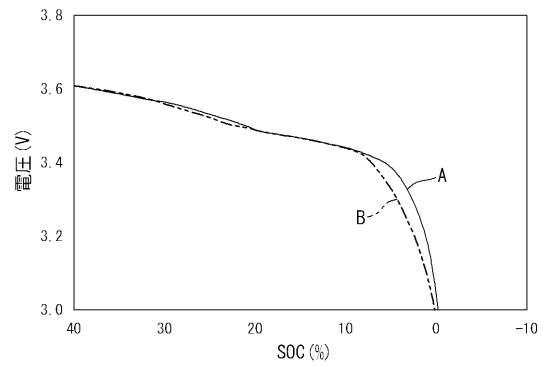
【 図 10 】



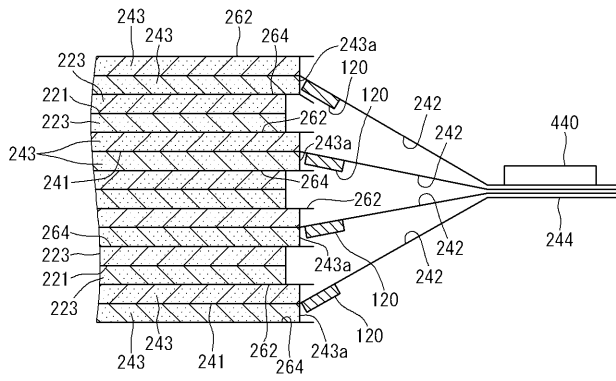
【 図 11 】



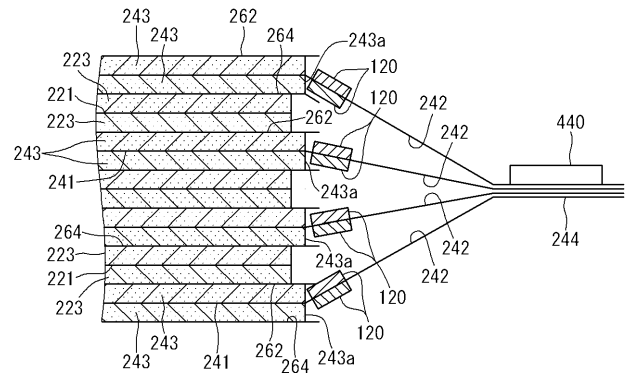
【 図 12 】



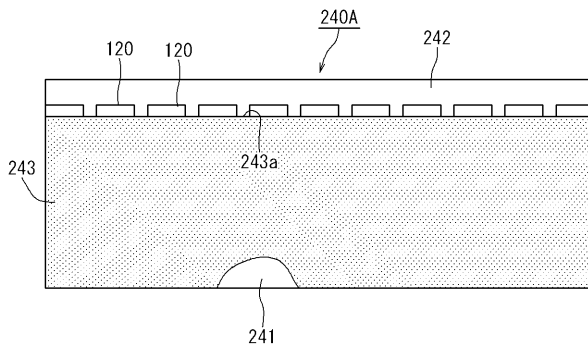
【 図 1 3 】



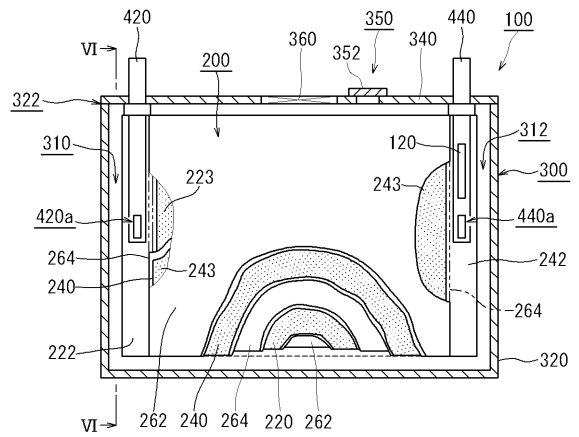
【 図 1 4 】



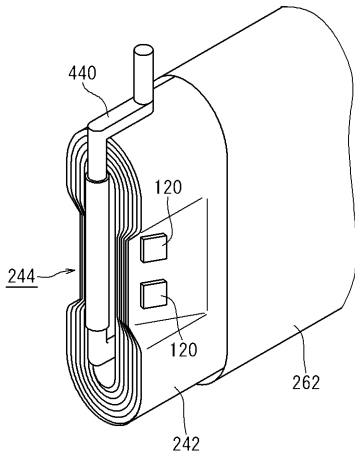
【 図 1 5 】



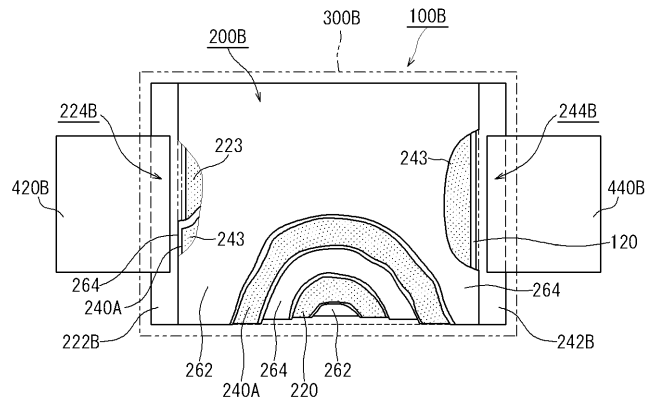
【 図 1 6 】



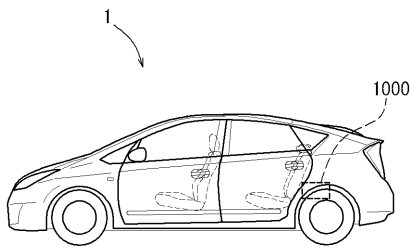
【 図 1 7 】



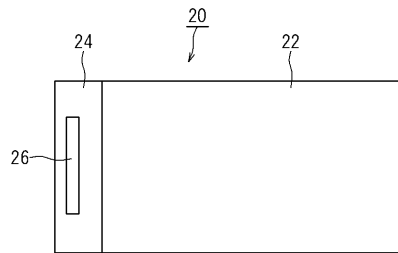
【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 神月 きよみ

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 岩尾 孝士

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK03 AL06 AL07 AM01 AM02 AM03 AM06  
BJ02 BJ14 CJ05 CJ22 DJ04 DJ07 HJ19  
5H043 AA04 AA20 BA19 CA04 CA12 DA08 HA11D  
5H050 AA02 AA07 BA17 CA01 CA07 CB07 CB08 FA05 GA07 GA22  
HA19