

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169030 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/063183
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 8 日(08.06.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高畑 浩二 (TAKAHATA, Koji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目 20 番 3 号 47K T ビル 10 階 特許業務法人てしま協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

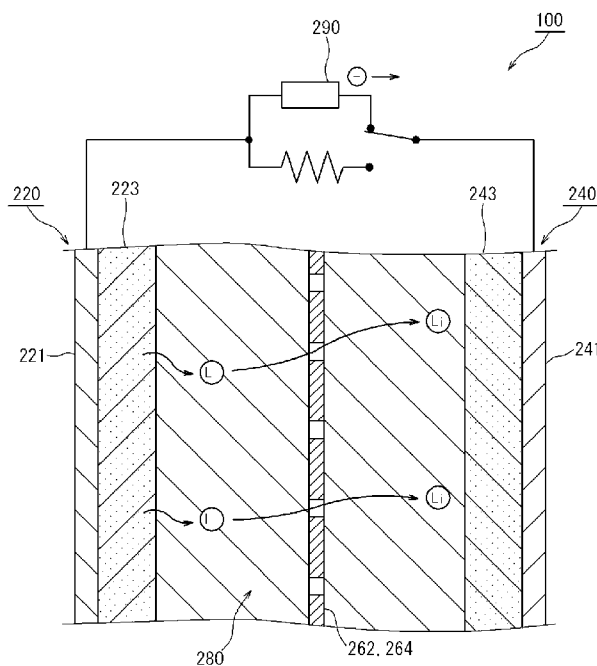
[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池

[図7]

FIG. 7



(57) Abstract: This lithium ion secondary cell (100) is provided with a positive electrode mixture layer (223) coated onto a positive electrode collector (221), a negative electrode mixture layer (243) coated onto a negative electrode collector (241), and a liquid electrolyte containing lithium ions in a predetermined concentration. The number of lithium ions X in the liquid electrolyte permeating each 1 cm³ of the positive electrode mixture layer (223), and the number of lithium ions Y in the liquid electrolyte permeating each 1 cm³ of the negative electrode mixture layer (243), are both 3.75×10^{19} or above.

(57) 要約: このリチウムイオン二次電池 100 は、正極集電体 221 に塗工された正極合剤層 223 と、負極集電体 241 に塗工された負極合剤層 243 と、予め定められた濃度のリチウムイオンを含む電解液とを備えている。そして、正極合剤層 223 の 1 cm³ 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層 243 の 1 cm³ 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上である。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池

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] ここで、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い、リチウムイオン二次電池(lithium-ion secondary battery)、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などのいわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタなどの蓄電素子を包含する用語である。
- [0003] また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般に「リチウム二次電池」と称される電池は、本明細書におけるリチウムイオン二次電池に包含される典型例である。

背景技術

- [0004] 例えば、下記の特許文献1には、『負極担持体としてカーボン材料を、電解液として有機溶媒に電解質としてリチウム塩を溶解した有機電解液を、それぞれ用いてなるリチウム二次電池』が開示されている。特許文献1では、『電解液中の上記リチウム塩の量を、上記カーボン材料の1グラム当たり、0.5ミリモル以下としたこと』が開示されている。また、リチウム二次電池の他の先行技術文献には、例えば、特許文献2から特許文献6がある。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特許出願公開平成07-288139号公報
特許文献2：日本国特許出願公開2001-093573号公報
特許文献3：日本国特許出願公開平成05-144469号公報
特許文献4：日本国特許出願公開2000-003723号公報
特許文献5：日本国特許出願公開2004-296305号公報

特許文献6：日本国特許出願公開2005-229103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] リチウムイオン二次電池においては、例えば、低温環境で出力特性が低下する傾向がある。特に、寒冷地で使用される車両に搭載される車両駆動用電池においては、低温での出力特性が低下するのをできる限り小さく抑えたい。

課題を解決するための手段

- [0007] リチウムイオン二次電池は、正極集電体と、正極合剤層と、負極集電体と、負極合剤層と、電解液と、電池ケースを備えている。ここで、正極合剤層は、正極集電体に塗工され、少なくとも正極活物質と導電材とが含まれている。負極合剤層は、負極集電体に塗工され、少なくとも負極活物質が含まれている。電解液は、予め定められた濃度のリチウムイオンを含んでいる。また、正極合剤層は電解液が浸み込む空孔を有している。また、負極合剤層は電解液が浸み込む空孔を有している。このリチウムイオン二次電池では、正極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上である。ここで、リチウムイオン数 X は、 $X = (\text{前記正極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記正極合剤層の空孔の容積 } V_b) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求められる。また、リチウムイオン数 Y は、 $Y = (\text{前記負極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記負極合剤層の空孔の容積 } V_d) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求められる。
- [0008] かかるリチウムイオン二次電池によれば、正極合剤層中に適当な量のリチウムイオンが含まれている。このため、低温時に出力が低下するのを小さく抑えることができる。
- [0009] また、リチウムイオン数 X とリチウムイオン数 Y とが、ともに 7.00×10^{20} よりも大きいとよい。これにより低温時の出力が低下するのをより小

さく抑えることができる。

[0010] また、リチウムイオン数 Y を、さらに前記負極合剤層中の 1 cm^3 当りに含まれる負極活物質の重量 (g) で割った値 Y_1 が、 4.3×10^{14} 以下でもよい。この場合、例えば、 60°C 程度の温度環境においても、リチウムイオン二次電池 100 の容量が維持されやすい。

[0011] また、正極合剤層の密度 A_1 が $A_1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$ であってもよい。また、導電材の嵩密度 A_2 が $A_2 \leq 0.04\text{ g/cm}^3$ であってもよい。また、正極合剤層は、正極活物質に対する導電材の重量割合 A_3 が 11% 以下であってもよい。

[0012] また、電源システムは、二次電池と、二次電池に電氣的に接続され、二次電池の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W が定められた電池制御部とを備えている。

ここで、二次電池は、正極集電体と、正極集電体に塗工され、少なくとも正極活物質と導電材とが含まれた正極合剤層と、負極集電体と、負極集電体に塗工され、少なくとも負極活物質が含まれた負極合剤層と、予め定められた濃度のリチウムイオンを含む電解液とを備えている。

また、正極合剤層は前記電解液が浸み込む空孔を有し、負極合剤層は電解液が浸み込む空孔を有している。また、正極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに正極合剤層の 1 cm^3 当りの消費リチウムイオン数 Z_x 以上である。

また、リチウムイオン数 X は、 $X = (\text{正極合剤層の } 1\text{ cm}^3\text{ 当りにおける正極合剤層の空孔の容積 } V_b) \times (\text{電解液のリチウムイオン濃度 } L\text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求められる。また、リチウムイオン数 Y は、 $Y = (\text{負極合剤層の } 1\text{ cm}^3\text{ 当りにおける負極合剤層の空孔の容積 } V_d) \times (\text{電解液のリチウムイオン濃度 } L\text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求められる。さらに、消費リチウムイオン数 Z_x は、 $Z_x = \{ (\text{前記消費電荷量の上限値 } W \div \text{電気素量}) / \text{正極合剤層の体積} \}$; で求められる。

- [0013] また、二次電池が、リチウムイオン二次電池を複数個用いて構築された組電池であり、消費リチウムイオン数 Z_x は、 $Z_x = \{ (\text{消費電荷量の上限值} W \div \text{電気素量}) / (\text{組電池} 1000 \text{ を構成するリチウムイオン二次電池} 100 \text{ の正極合剤層} 223 \text{ の体積の総和}) \}$ であるとよい。
- [0014] かかる電源システムによれば、電池制御部によって制御される範囲内において、各リチウムイオン二次電池の正極合剤層と、負極合剤層にそれぞれ適当な量のリチウムイオンが確保されている。このため、電池制御部によって制御される範囲内において、リチウムイオン二次電池の抵抗増加率が低く抑えられる。

図面の簡単な説明

- [0015] [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I I I—I I I断面を示している。
- [図4] 図4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5] 図5は、正極合剤層の構造を示す断面図である。
- [図6] 図6は、負極合剤層の構造を示す断面図である。
- [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、評価試験で用いられた18650型セルの模式図である。
- [図10] 図10は、サンプル1から11について、リチウムイオン数 X_0 と、リチウムイオン数 Y_0 と、20Cの充放電での抵抗増加率(%)との関係が示されたグラフである。
- [図11] 図11は、車両駆動用電池を搭載した車両の一例を示す図である。
- [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試験結果を示すグラフである。

[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試験結果を示すグラフである。

[図14] 図14は、本発明の一実施形態に係る電源システムを示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施形態に係る二次電池を図面に基づいて説明する。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、模式的に描いており、必ずしも実物を反映しない。ここではまず、本発明の二次電池の一例としてのリチウムイオン二次電池の構造例を説明し、その後、リチウムイオン二次電池の正極合剤層および負極合剤層を説明し、さらにリチウムイオン二次電池の評価試験を説明する。

[0017] 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。また、図2は、捲回電極体200を示す図である。図3は、図2中のI I I－I I I断面を示している。

[0018] 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。

[0019] ≪正極シート220≫

正極シート220は、図2に示すように、帯状の正極集電体221（正極芯材）を有している。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。この正極集電体221には、所定の幅を有する帯状のアルミニウム箔が用いられている。また、正極シート220は、未塗工部222と正極合剤層223とを有している。未塗工部222は正極集電体221の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。正極合剤層223は、正極活物質を含む正極合剤224が塗工された層である。正極合剤224は、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の両面に塗工されている。

[0020] ≪正極合剤 224、正極活物質≫

ここで、正極合剤 224 は、正極活物質や導電材やバインダなどを混ぜ合わせた合剤である。正極活物質には、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられ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、 LiNiCoMnO_2 （リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物）、 LiNiO_2 （ニッケル酸リチウム）、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）、 LiMn_2O_4 （マンガン酸リチウム）、 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、 LiMn_2O_4 は、例えば、スピネル構造を有している。また、 LiNiO_2 や LiCoO_2 は層状の岩塩構造を有している。また、 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 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 LiFePO_4 は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

[0021] ≪導電材≫

正極合剤 224 は、正極活物質の他に、導電材、バインダ（結着剤）などの任意成分を必要に応じて含有し得る。導電材としては、例えば、カーボン粉末や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、増粘剤、溶媒≫

また、バインダとしては、使用する溶媒に溶解または分散可溶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、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）などのセルロース系ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）など）、テ

トラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系樹脂（例えば、酢酸ビニル共重合体やスチレンブタジエンゴム（SBR）など）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）などのゴム類；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、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などのポリマーを好ましく採用することができる。なお、上記で例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、上記組成物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。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。非水溶媒の好適例として、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が挙げられる。

[0023] 正極合剤全体に占める正極活物質の質量割合は、凡そ50質量%以上（典型的には50～95質量%）であることが好ましく、通常は凡そ70～95質量%（例えば75～90質量%）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2～20質量%とすることができ、通常は凡そ2～15質量%とすることが好ましい。バインダを使用する組成では、正極合剤全体に占めるバインダの割合を例えば凡そ1～10質量%とすることができ、通常は凡そ2～5質量%とすることが好ましい。

[0024] ≪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（負極芯材）を有している。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。この実施形態では、負極集電体241には、所定の幅を有する帯状の銅箔が用いられている。また、負極シート240は、未塗工部242と、負極合剤層243とを有している。未塗工部242は負極集電体241の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。負極合剤層243は、負極活物質を含む負極合剤244が塗工された層である。負極合剤244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の両面に塗工されている。

[0025] <<負極合剤 2 4 4 >>

ここで、負極合剤 2 4 4 は、負極活物質や増粘剤やバインダなどを混ぜ合わせた合剤である。負極活物質には、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる物質を使用することができる。負極活物質の例を挙げると、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛や人造黒鉛のアモルファスカーボンなどの炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物などが挙げられる。なお、負極活物質は、それ自体に導電性を有している。このため、導電材は必要に応じて負極合剤 2 4 4 に加えられる。また、この例では、図 3 に示すように、負極合剤層 2 4 3 の表面には、さらに耐熱層 2 4 5 (H R L : heat-resistant layer) が形成されている。耐熱層 2 4 5 には、主として金属酸化物（例えば、アルミナ）で形成されている。なお、このリチウムイオン二次電池 1 0 0 では、負極合剤層 2 4 3 の表面に耐熱層 2 4 5 が形成されている。図示は省略するが、耐熱層は、例えば、セパレータ 2 6 2、2 6 4 の表面に形成されていてもよい。

[0026] <<負極活物質>>

また、負極活物質としては、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、いわゆる黒鉛質（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）、これらを組み合わせた炭素材料を用いることができる。例えば、天然黒鉛のような黒鉛粒子を使用することができる。また、負極合剤には、負極活物質の分散を維持するべく、負極合剤には適量の増粘剤が混ぜられている。負極合剤には、正極合剤に使われるのと同様の増粘剤やバインダや導電材を使用することができる。

[0027] 特に限定するものではないが、負極合剤全体に占める負極活物質の割合は凡そ 8 0 質量%以上（例えば 8 0 ~ 9 9 質量%）とすることができる。また、負極合剤全体に占める負極活物質の割合は、凡そ 9 0 質量%以上（例えば

90～99質量%、より好ましくは95～99質量%)であることが好ましい。バインダを使用する組成では、負極合剤全体に占めるバインダの割合を、例えば、凡そ0.5～10質量%とすることができ、通常は凡そ1～5質量%とすることが好ましい。正極合剤層223や負極合剤層243は、それぞれ正極集電体221または負極集電体241に塗布し、乾燥させ、さらに圧延することによって形成されている。

[0028] この実施形態では、リチウムイオン二次電池100の製造方法は、合剤用意工程と、塗布工程と、乾燥工程と、圧延工程とを包含している。

[0029] <<合剤用意工程>>

合剤用意工程は、活物質を含む合剤を用意する工程である。この実施形態では、例えば、上述した電極活物質（正極活物質、負極活物質）や導電材やバインダや増粘剤などを溶媒中で混ぜ合わせ、正極合剤224や負極合剤244が用意される。電極活物質や導電材やバインダや増粘剤などを溶媒中で混ぜ合わせる（混練）操作には、例えば、適当な混練機（プラネタリーミキサー、ホモディスパー、クレアミックス、フィルミックス等）が用いられる。正極合剤224を形成するにあたっては、まず、正極活物質や導電材やバインダや増粘剤などを少量の溶媒中で混ぜ合わせ（固練り）、その後、得られた混練物を適量の溶媒で希釈してもよい。或いは、最初に増粘剤を溶媒中に混ぜ合わせた増粘剤溶液を調製し、この増粘剤溶液に正極活物質や導電材やバインダを混ぜ合わせるようにしてもよい。

[0030] <<合剤の塗布>>

また、塗布工程は、合剤用意工程で用意された合剤を集電体に塗布する工程である。この実施形態では、正極合剤224や負極合剤244がシート状集電体に塗布される。塗布工程には、従来公知の適当な塗布装置、例えば、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどを用いることができる。この場合、長尺帯状のシート状集電体を用いることによって、正極合剤224や負極合剤244を集電体に連続して塗布することができる。

[0031] <<乾燥工程>>

また、乾燥工程は、塗布工程で集電体に塗布された合剤を乾燥させる工程である。シート状集電体に塗布された正極合剤や負極合剤を乾燥させる際は、マイグレーションを防止するべく、適当な乾燥条件を設定するとよい。この場合、長尺帯状のシート状集電体を用い、乾燥炉内に設けた走行路に沿って集電体を通すことによって、集電体に塗布された正極合剤 2 2 4 や負極合剤 2 4 4 を連続して乾燥させることができる。

[0032] <<圧延工程>>

また、圧延工程は、乾燥工程で得られた合剤層を圧延する工程である。この実施形態では、乾燥工程で乾燥した正極合剤層 2 2 3 や負極合剤層 2 4 3 を、厚み方向にプレスすることにより、目的とする性状のシート状正極（正極シート）が得られる。上記プレスを行う方法としては、従来公知のロールプレス法、平板プレス法などを適宜採用することができる。

[0033] <<セパレータ 2 6 2、2 6 4>>

セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、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や積層構造のセパレータがある。この例では、図 2 および図 3 に示すように、負極合剤層 2 4 3 の幅 b_1 は、正極合剤層 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、負極合剤層 2 4 3 の幅 b_1 よりも少し広い（ c_1 、 $c_2 > b_1 > a_1$ ）。

[0034] <<捲回電極体 2 0 0>>

捲回電極体 2 0 0 の正極シート 2 2 0 および負極シート 2 4 0 は、セパレータ 2 6 2、2 6 4 を介在させた状態で重ねられ、かつ、捲回されている。

[0035] この例では、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とセパレータ 2 6 2、2 6 4 は、図 2 に示すように、長さ方向を揃えて、正極シート 2 2 0、セパレータ 2 6 2、負極シート 2 4 0、セパレータ 2 6 4 の順で重ねられている

。この際、正極合剤層 2 2 3 と負極合剤層 2 4 3 には、セパレータ 2 6 2、2 6 4 が重ねられる。また、負極合剤層 2 4 3 の幅は正極合剤層 2 2 3 よりも少し広く、負極合剤層 2 4 3 は正極合剤層 2 2 3 を覆うように重ねられている。これにより、充放電時に、正極合剤層 2 2 3 と負極合剤層 2 4 3 との間で、リチウムイオン (Li) がより確実に行き来する。

[0036] さらに、正極シート 2 2 0 の未塗工部 2 2 2 と負極シート 2 4 0 の未塗工部 2 4 2 とは、セパレータ 2 6 2、2 6 4 の幅方向において互いに反対側にはみ出るように重ねられている。重ねられたシート材（例えば、正極シート 2 2 0）は、幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されている。

[0037] なお、かかる捲回電極体 2 0 0 は、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とセパレータ 2 6 2、2 6 4 を所定の順に重ねつつ捲回する。この工程において、各シートの位置を E P C (edge position control) のような位置調整機構で制御しつつ各シートを重ねる。この際、セパレータ 2 6 2、2 6 4 が介在した状態ではあるが、負極合剤層 2 4 3 は正極合剤層 2 2 3 を覆うように重ねられる。

[0038] ≪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 3 4 0 は、当該容器本体 3 2 0 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。

[0039] 車載用の二次電池では、燃費向上のため、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、電池ケース 3 0 0 を構成する容器本体 3 2 0 と蓋体 3 4 0 は、アルミニウムやアルミニウム合金などの軽量金属（この例では、アルミニウム）を採用することが望まれる。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。

[0040] この電池ケース 3 0 0 は、捲回電極体 2 0 0 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、当該電池ケース

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の内部空間には、捲回電極体200が収容されている。捲回電極体200は、図1に示すように、捲回軸に直交する一方向において扁平に変形させられた状態で電池ケース300に収容されている。

[0041] 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。ここで、容器本体320は、例えば、深絞り成形やインパクト成形によって成形することができる。なお、インパクト成形は、冷間での鍛造の一種であり、衝撃押出加工やインパクトプレスとも称される。

[0042] 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には安全弁360が設けられている。

[0043] この例では、捲回電極体200は、電池ケース300（この例では、蓋体340）に取り付けられた電極端子420、440に取り付けられている。捲回電極体200は、捲回軸に直交する一方向において扁平に押し曲げられた状態で電池ケース300に収納されている。また、捲回電極体200は、セパレータ262、264の幅方向において、正極シート220の未塗工部222と負極シート240の未塗工部242とが互いに反対側にはみ出ている。このうち、一方の電極端子420は、正極集電体221の未塗工部222に固定されており、他方の電極端子440は、負極集電体241の未塗工部242に固定されている。

[0044] また、この例では、図1に示すように、蓋体340の電極端子420、440は、捲回電極体200の未塗工部222、未塗工部242の中間部分222a、242aに延びている。当該電極端子420、440の先端部は、未塗工部222、242のそれぞれの中間部分に溶接されている。図4は、捲回電極体200の未塗工部222、242と電極端子420、440との

溶接箇所を示す側面図である。

[0045] 図4に示すように、セパレータ262、264の両側において、正極集電体221の未塗工部222、負極集電体241の未塗工部242はらせん状に露出している。この実施形態では、これらの未塗工部222、242をその中間部分において、それぞれ寄せ集め、電極端子420、440の先端部に溶接している。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。

[0046] このように、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に取り付けられている。かかる捲回電極体200は、容器本体320の扁平な内部空間に收容される。容器本体320は、捲回電極体200が收容された後、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。

[0047] <<電解液>>

その後、蓋体340に設けられた注液孔から電池ケース300内に電解液が注入される。電解液は、この例では、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LiPF₆を約1mol／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、注液孔に金属製の封止キャップを取り付けて（例えば溶接して）電池ケース300を封止する。なお、電解液としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液を使用することができる。

[0048] <<ガス抜け経路>>

また、この例では、当該電池ケース300の扁平な内部空間は、扁平に変形した捲回電極体200よりも少し広い。捲回電極体200の両側には、捲

回電極体 200 と電池ケース 300 との間に隙間 310、312 が設けられている。当該隙間 310、312 は、ガス抜け経路になる。

[0049] かかる構成のリチウムイオン二次電池 100 は、過充電が生じた場合に温度が高くなる。リチウムイオン二次電池 100 の温度が高くなると、電解液が分解されてガスが発生する。発生したガスは、捲回電極体 200 の両側における捲回電極体 200 と電池ケース 300 との隙間 310、312、および、安全弁 360 を通して、スムーズに外部に排気される。かかるリチウムイオン二次電池 100 では、正極集電体 221 と負極集電体 241 は、電池ケース 300 を貫通した電極端子 420、440 を通じて外部の装置に電氣的に接続される。

[0050] ≪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、円筒型電池や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。

[0051] 以下、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 をさらに説明する。

[0052] 図 5 は、リチウムイオン二次電池 100 の正極シート 220 の断面図である。また、図 6 は、リチウムイオン二次電池 100 の負極シート 240 の断面図である。なお、図 5 において、正極合剤層 223 の構造が明確になるように、正極合剤層 223 中の正極活物質 610、導電材 620 及びバインダ 630 を大きく模式的に表している。また、図 6 において、負極合剤層 243 の構造が明確になるように、負極合剤層 243 中の負極活物質 710 及びバインダ 730 を大きく模式的に表している。ここでは、負極活物質 710 は、いわゆる鱗片状 (Flake Graphite) 黒鉛が用いられた場合を図示しているが、負極活物質 710 は、図示例に限定されない。この実施形態では、リ

チウムイオン二次電池 100 は、正極合剤層 223 の多孔度 E_1 が $0.30 \leq E_1$ であり、負極合剤層 243 の多孔度 E_2 が $0.30 \leq E_2$ である。さらに、正極活物質 610（図 5 参照）は、W および Zr が添加された、ニッケル、コバルトおよびマンガンを含むリチウム遷移金属酸化物である。

[0053] << 正極合剤層 223 >>

図 5 に示すように、この実施形態では、正極集電体 221 の両面にそれぞれ正極合剤 224 が塗工されている。かかる正極合剤 224 の層（正極合剤層 223）には、正極活物質 610 と導電材 620 が含まれている。この実施形態では、正極合剤層 223 には、さらにバインダ 630（結着剤）が含まれている。

[0054] << 正極活物質 610 >>

ここでは、正極活物質 610 はリチウム遷移金属酸化物の一次粒子（図示省略）が複数集合した二次粒子で構成されている。かかる二次粒子の粒径は、約 $3 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは約 $3 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ である。なお、ここで、粒径には、光散乱法に基づく粒度分布測定器によって測定される粒度分布から求められるメジアン径（ d_{50} ）が採用されている。以下、特に言及しない場合、「正極活物質 610」は二次粒子を意味する。また、正極活物質 610 には、このように一次粒子（図示省略）が複数集合して二次粒子を構成し得る粒子を用いるのが好ましい。

[0055] << 導電材 620 >>

また、導電材 620 は、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。この場合、導電材 620 は、一種、あるいは、複数種のカーボン粉末を所定割合で混ぜてもよい。ここでは、導電材 620 は、正極活物質 610 よりも粒径が小さい。導電材 620 の粒径は、例えば、 $20 \text{nm} \sim 80 \text{nm}$ である。

[0056] << 負極合剤層 243 >>

図 6 に示すように、負極集電体 241 の両面にそれぞれ負極合剤 244 が

塗工されている。かかる負極合剤 244 の層（負極合剤層 243）には、負極活物質 710 が含まれている。この実施形態では、負極合剤層 243 には、さらにバインダ 730（結着剤）が含まれている。なお、負極合剤層 243 に用いられる負極活物質は、鱗片状黒鉛に限定されない。

[0057] ≪空孔≫

ここで、正極合剤層 223 は、例えば、正極活物質 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 B を有している。かかる正極合剤層 223 の微小な隙間には電解液（図示省略）が浸み込み得る。また、負極合剤層 243 は、例えば、負極活物質 710 の粒子間などに、空洞とも称すべき微小な隙間 D を有している。かかる負極合剤層 243 の微小な隙間には電解液（図示省略）が浸み込み得る。また、正極活物質 610 や負極合剤層 243 の構造によっては、正極活物質 610 や負極活物質 710 にも空洞が存在し得る。このように、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 の内部には隙間（空洞）を有する。ここでは、かかる隙間（空洞）を適宜に「空孔」と称する。

[0058] 以下、充電時と放電時のリチウムイオン二次電池 100 の動作を説明する。

[0059] ≪充電時の動作≫

図 7 は、かかるリチウムイオン二次電池 100 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 100 の電極端子 420、440（図 1 参照）は、充電器 290 に接続される。充電器 290 の作用によって、充電時には、正極合剤層 223 中の正極活物質 610（図 5 参照）からリチウムイオン（Li）が電解液 280 に放出される。また、正極活物質 610（図 5 参照）からは電荷が放出される。放出された電荷は、図 7 に示すように、導電材 620 を通じて正極集電体 221 に送られ、さらに、充電器 290 を通じて負極へ送られる。また、負極では電荷が蓄えられるとともに、電解液 280 中のリチウムイオン（Li）が、負極合剤層 243 中の負極活物質 710（図 6 参照）に吸収され、か

つ、貯蔵される。

[0060] <<放電時の動作>>

図8は、かかるリチウムイオン二次電池100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、負極から正極に電荷が送られるとともに、負極合剤層243に貯蔵されたリチウムイオン(Liイオン)が、電解液280に放出される。また、正極では、正極合剤層223中の正極活物質610に電解液280中のリチウムイオン(Li)が取り込まれる。

[0061] このように、二次電池100の充放電において、電解液280を介して、正極合剤層223と負極合剤層243との間でリチウムイオン(Li)が行き来する。このため、正極合剤層223では、電解液280が浸み込むことができる所要の空孔Bが、正極活物質610(図5参照)の周りにあることが望ましい。かかる構成によって正極活物質610の周りに十分な電解液が存在し得る。このため、電解液280と正極活物質610との間でリチウムイオン(Li)の行き来がスムーズになる。

[0062] また、充電時には、正極活物質610から導電材620を通じて正極集電体221に電荷が送られる。これに対して、放電時には、正極集電体221から導電材620を通じて正極活物質610に電荷が戻される。このように、正極活物質610はリチウム遷移金属酸化物からなり導電性に乏しいため、正極活物質610と正極集電体221との間の電荷の移動は、主として導電材620を通じて行なわれる。

[0063] このように、充電時には、リチウムイオン(Li)の移動および電荷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。また、放電時には、リチウムイオン(Li)の移動および電荷の移動がスムーズなほど、電池の抵抗が低下するので、電池の出力が向上すると考えられる。

[0064] <<低温環境での問題点>>

ただし、例えば、-30℃程度の低温の環境では、電解液中のリチウムイ

オンの移動速度が遅くなる。このため、充電時や放電時において律速が低下する。したがって、このような環境では、リチウムイオン二次電池 100 の出力が低下する。

[0065] <<リチウムイオン二次電池 100>>

この実施形態では、正極合剤層 223 は、図 5 に示すように、正極集電体 221 に塗工され、少なくとも正極活物質 610 と導電材 620 とが含まれている。負極合剤層 243 は、図 6 に示すように、負極集電体 241 に塗工され、少なくとも負極活物質 710 が含まれている。電解液は、図示は省略するが、予め定められた濃度のリチウムイオンを含んでいる。また、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 は、それぞれ電解液が浸み込む空孔 B、D を有している。このリチウムイオン二次電池 100 では、正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層 243 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上である。

[0066] <<リチウムイオン数 X>>

ここで、リチウムイオン数 X は、正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。リチウムイオン数 X は、例えば、 $X = (\text{正極合剤層 223 の } 1\text{ cm}^3 \text{ 当りにおける正極合剤層 223 の空孔 B の容積 } V_b) \times (\text{電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求めることができる。

[0067] <<リチウムイオン数 Y>>

また、リチウムイオン数 Y は、負極合剤層 243 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。リチウムイオン数 Y は、 $Y = (\text{負極合剤層 243 の } 1\text{ cm}^3 \text{ 当りにおける負極合剤層 243 の空孔 D の容積 } V_d) \times (\text{電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)}$; で求めることができる。

[0068] かかるリチウムイオン二次電池 100 の正極合剤層 223 と負極合剤層 243 には、それぞれ単位体積当りに十分なリチウムイオン (Li イオン) が

存在している。このため、充放電時において、正極合剤層 2 2 3 と負極合剤層 2 4 3 に浸み込んだ電解液との間で正極活物質 6 1 0 と負極活物質 7 1 0 とが、それぞれリチウムイオン（ Li イオン）を吸収したり、放出したりする。このため、例えば、電解液中のリチウムイオンの移動速度がかなり遅くなる -30°C 程度の低温の環境においても、正極と負極で電気化学反応が適切に行なわれ得る。このため、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の出力が低下するのを小さく抑えることができる。

[0069] リチウムイオン数 X とリチウムイオン数 Y とは、ともに 3.75×10^{19} よりも大きくてもよい。この場合、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の正極合剤層 2 2 3 と負極合剤層 2 4 3 に、それぞれ単位体積当りにより多くのリチウムイオン（ Li イオン）が存在している。このため、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の出力が低下するのをより小さく抑えることができる。

[0070] ≪容積 V_b 、 V_d ≫

正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りにおける正極合剤層 2 2 3 の空孔 B の容積 V_b は、正極合剤層 2 2 3 中の空孔 B の割合に基づいて求めることができる。また、負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りにおける負極合剤層 2 4 3 の空孔 D の容積 V_d は、負極合剤層 2 4 3 中の空孔 D の割合に基づいて求めることができる。

[0071] ここで、正極合剤層 2 2 3 中の空孔 B の割合や負極合剤層 2 4 3 中の空孔 D の割合は、多孔度や空孔率とも称される。例えば、正極合剤層 2 2 3 の多孔度 E_1 は、例えば、正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔 B の容積 V_b を、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a で割る（ V_b/V_a ）とよい。また、負極合剤層 2 4 3 の多孔度 E_2 は、負極合剤層 2 4 3 に含まれる空孔 D の容積 V_d を、負極合剤層 2 4 3 の見かけの体積 V_c で割る（ V_d/V_c ）とよい。

[0072] すなわち、正極合剤層 2 2 3 の多孔度 E_1 は、 $E_1 = (V_b/V_a)$ であり、負極合剤層 2 4 3 の多孔度 E_2 は、 $E_2 = (V_d/V_c)$ である。

ここで、

V_b は正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔 B の容積；

V_a は正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積；

V_d は負極合剤層 2 4 3 に含まれる空孔 D の容積；

V_c は負極合剤層 2 4 3 の見かけの体積；

である。

[0073] ≪多孔度の定義≫

ここで「多孔度」は、正極合剤層 2 2 3 や負極合剤層 2 4 3 における空孔の割合である。例えば、「正極合剤層 2 2 3 の多孔度 E_1 」は、正極合剤層 2 2 3 の内部に形成された空孔 (B) の容積 V_b と、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a との比 (V_b / V_a) である。また、「負極合剤層 2 4 3 の多孔度 E_2 」は、負極合剤層 2 4 3 の内部に形成された空孔 (D) の容積 V_d と、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_c との比 (V_d / V_c) である。

[0074] ≪多孔度 E_1 (V_b / V_a)、多孔度 E_2 (V_d / V_c) の求め方≫

多孔度 E_1 (V_b / V_a) は、例えば、正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔の容積 V_b を、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a で割るとよい。多孔度 E_2 (V_d / V_c) は、負極合剤層 2 4 3 に含まれる空孔の容積 V_d を、負極合剤層 2 4 3 の見かけの体積 V_c で割るとよい。

[0075] ≪ V_a および V_c の測定方法≫

正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a は、例えば、図 5 に示すように、正極シート 2 2 0 のサンプルの平面視での面積 S_{a1} と、正極合剤層 2 2 3 の厚さ t_a (図示省略) との積によって求めることができる ($V_a = S_{a1} \times t_a$)。負極合剤層 2 4 3 の見かけの体積 V_c は、例えば、図 6 に示すように、負極シート 2 4 0 のサンプルの平面視での面積 S_{c1} と、負極合剤層 2 4 3 の厚さ t_c (図示省略) との積によって求めることができる ($V_c = S_{c1} \times t_c$)。

[0076] この実施形態では、正極集電体 2 2 1 の両面に正極合剤層 2 2 3 が形成されている。このため、例えば、正極合剤層 2 2 3 の厚さ t_a は、両面の正極

合剤層 223 の厚さ t_{a1} 、 t_{a2} の和として求めることができる ($t_a = t_{a1} + t_{a2}$)。また、他の方法として、かかる正極合剤層 223 の厚さ t_a は、正極シート 220 の全体の厚さ h_a と、正極集電体 221 の厚さ h_e との差 ($h_a - h_e$) として求めることができる ($t_a = h_a - h_e$)。また、正極シート 220 のサンプルの平面視での面積 S_{a1} は、例えば、正極シート 220 のサンプルを正方形や長方形に切り取ることによって容易に求めることができる。このように、正極シート 220 のサンプルの平面視での面積 S_{a1} と正極合剤層 223 の厚さ t_a とを求めることによって、正極合剤層 223 の見かけの体積 V_a を求めることができる。

[0077] また、この実施形態では、負極合剤層 243 は負極集電体 241 の両面に形成されている。かかる負極合剤層 243 の厚さ t_c は、両面の負極合剤層 243 の厚さ t_{c1} 、 t_{c2} の和として求めることができる ($t_c = t_{c1} + t_{c2}$)。また、かかる負極合剤層 243 の厚さ t_c は、負極シート 240 の全体の厚さ h_c と、負極集電体 241 の厚さ h_f との差 ($h_c - h_f$) として求めることができる ($t_c = h_c - h_f$)。また、負極シート 240 のサンプルの平面視での面積 S_{c1} は、例えば、正極シート 220 のサンプルを正方形や長方形に切り取ることによって容易に求めることができる。このように、負極シート 240 のサンプルの平面視での面積 S_{c1} と負極合剤層 243 の厚さ t_c とを求めることによって、負極合剤層 243 の見かけの体積 V_c を求めることができる。

[0078] ≪ V_b および V_d の測定方法≫

正極合剤層 223 の内部に形成された空孔 (B) の容積 V_b や負極合剤層 243 の内部に形成された空孔 (D) の容積 V_d は、例えば、水銀ポロシメータ (mercury porosimeter) を用いることによって測定することができる。なお、この測定方法において、「空孔」は、外部に開かれた空孔を意味している。正極合剤層 223 や負極合剤層 243 内の閉じられた空間は、この方法では「空孔」に含まれない。水銀ポロシメータは、水銀圧入法より多孔体の細孔分布を測定する装置である。水銀ポロシメータには、例えば、株式会

社島津製作所製のオートポア I I I 9 4 1 0 を用いることができる。この水銀ポロシメータを用いた場合、例えば、 $4 \text{ psi} \sim 60,000 \text{ psi}$ にて測定することによって、 $50 \mu\text{m} \sim 0.003 \mu\text{m}$ の細孔範囲に相当する空孔の容積分布を把握することができる。

[0079] 例えば、正極シート 2 2 0 から複数のサンプルを切り取る。次に、当該サンプルについて、水銀ポロシメータを用いて正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔 B の容積を測る。水銀ポロシメータは、水銀圧入法よって多孔体の細孔分布を測定する装置である。水銀圧入法では、まず、正極シート 2 2 0 のサンプルは真空引きされた状態で水銀に浸けられる。この状態で、水銀にかけられる圧力が高くなると、水銀はより小さい空間へと徐々に浸入していく。このため、正極合剤層 2 2 3 に浸入した水銀の量と水銀にかけられる圧力との関係に基づいて、正極合剤層 2 2 3 中の空孔 B の大きさとその容積分布を求めることができる。かかる水銀圧入法によって、正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔 B の容積 V_b を求めることができる。負極合剤層 2 4 3 に含まれる空孔 D の容積 V_d についても、同様に水銀圧入法によって測定することができる。

[0080] ≪多孔度 E_1 (V_b/V_a) や多孔度 E_2 (V_d/V_c) の算出≫

上記正極合剤層 2 2 3 の多孔度 E_1 (V_b/V_a) は、上記のように求められる正極合剤層 2 2 3 に含まれる空孔 B の容積 V_b と、正極合剤層 2 2 3 の見かけの体積 V_a との比によって求めることができる。ここで求められる多孔度 E_1 (V_b/V_a) は、正極合剤層 2 2 3 に電解液が浸み込み得る空孔が存在する体積割合を示している。また、負極合剤層 2 4 3 の多孔度 E_2 (V_d/V_c) は、上記のように求められる負極合剤層 2 4 3 に含まれる空孔 D の容積 V_d と、負極合剤層 2 4 3 の見かけの体積 V_c との比 (V_d/V_c) によって求めることができる。ここで求められる多孔度 E_2 (V_d/V_c) は、負極合剤層 2 4 3 に電解液が浸み込み得る空孔が存在する体積割合を示している。

[0081] ≪多孔度（空孔率）の求め方（2）≫

多孔度 E_1 (V_b/V_a) は、例えば、正極合剤層 223 の断面サンプルにおいて、正極合剤層 223 の単位断面積あたりに含まれる空孔 B が占める面積 S_b と、正極合剤層 223 の見かけの断面積 S_a との比 (S_b/S_a) によって近似できる。この場合、正極合剤層 223 の複数の断面サンプルから比 (S_b/S_a) を求めるとよい。さらに、かかる比 (S_b/S_a) は、例えば、断面 SEM 画像において、正極合剤層 223 の空孔 B と判別された領域に含まれる画素数 D_b と、正極合剤層 223 の領域の画素数 D_a との比 (D_b/D_a) で近似される。この場合、正極合剤層 223 の断面サンプルが多くなればなるほど、上記の比 (S_b/S_a) によって多孔度 (V_b/V_a) を正確に近似することができる。この場合、例えば、正極シート 220 の任意の一方向に沿って、当該一方向に直交する複数の断面から断面サンプルをとるとよい。

[0082] ここでは、正極合剤層 223 の多孔度 E_1 (V_b/V_a) の測定方法を説明したが、負極合剤層 243 の多孔度 E_2 (V_d/V_d) についても、同様に、断面サンプルに基づいて測定することができる。かかる多孔度 E_2 (V_d/V_d) は、例えば、負極合剤層 243 の断面サンプルにおいて、負極合剤層 243 の単位断面積あたりに含まれる空孔 D が占める面積 S_d と、負極合剤層 243 の見かけの断面積 S_c との比 (S_d/S_c) によって近似できる。この場合、負極合剤層 243 の複数の断面サンプルから比 (S_d/S_c) を求めるとよい。

[0083] 正極合剤層 223 の断面サンプルは、例えば、CP 処理 (Cross Section Polisher 処理) にて正極シート 220 の任意の断面を得ることができる。また、例えば、かかる断面サンプルは、電子顕微鏡によって断面 SEM 画像 (断面写真) を得ることができる。電子顕微鏡としては、例えば、株式会社日立ハイテクノロジーズ (Hitachi High-Technologies Corporation) 製の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) HITACHI S-4500 を用いることができる。かかる正極合剤層 223 の断面 SEM 画像によれば、色調や濃淡の違いに基づいて、正極合剤層 223 の構成物質の断面や正極合剤層 223 の内部に形成さ

れた空孔Bを判別することができる。かかる判別は、コンピュータを用いた画像処理技術によって行なうことができる。

[0084] <<容量維持率の低下>>

上述のように、上記のリチウムイオン数Xとリチウムイオン数Yとがともに 3.75×10^{19} 以上である場合には、特に、 -30°C 程度の低温の環境において、リチウムイオン二次電池100の出力が低下するのを小さく抑えることができる。しかしながら、上記のリチウムイオン数Xとリチウムイオン数Yとがともに 8.6×10^{20} 以上である場合には、例えば、 60°C 程度の比較的高い温度環境において容量維持率が低下する事象も見られた。かかる事象は、例えば、負極合剤層243にリチウムイオン(Liイオン)が多すぎる場合に見られた。

[0085] このため、リチウムイオン数Yを、さらに負極合剤層243中の 1 cm^3 当りに含まれる負極活物質710の重量(g)で割った値Y1が、 4.3×10^{14} 以下にしてもよい。かかるY1は、負極合剤層243の負極活物質の単位重量(ここでは、1g)当りにどの程度のリチウムイオン(Liイオン)が含まれているかが示されている。かかるY1は、高すぎない方がよく、例えば、Y1が 4.3×10^{14} 以下であるとよい。かかるY1は、高すぎない方がよく、例えば、Y1が 4.3×10^{14} 以下である場合には、かかる 60°C 程度の温度環境において容量維持率が低下する事象が概ね見られない。 60°C 程度の温度環境においても、リチウムイオン二次電池100の容量が維持されやすい。

[0086] <<正極合剤層223の密度A1>>

また、正極合剤層223の密度A1が 1.9 g/cm^3 以下($A1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$)であつてもよい。この場合、正極合剤層223の空孔Bが多くなり、正極合剤層223に含まれる電解液の量が増える。正極合剤層223の密度A1は概ね 1.9 g/cm^3 以下($A1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$)であるとよい。

[0087] また、正極合剤層223の密度A1を低くすると、正極合剤層223の電

子抵抗が増加し、二次電池１００の直流抵抗が高くなる場合もある。これに対して、導電材６２０を多くいれれば、正極合剤層２２３の電子抵抗が低下し、二次電池１００の直流抵抗が低くなる。しかし、導電材６２０を多くいれることは、リチウムイオン二次電池１００の材料コストを増加させる。また、導電材６２０を多くいれることは、リチウムイオン二次電池１００の重量が増加する要因にもなる。車両駆動用電池としては、小型化や軽量化の要請が高い。

[0088] <<導電材６２０の嵩密度Ａ２>>

そこで、嵩密度Ａ２が小さい導電材６２０を使用することによって、一セル当りに使用される導電材６２０の量を軽くできる。すなわち、嵩密度Ａ２が小さい導電材６２０は、重量のわりに体積が大きい。このため、より少ない量で正極合剤層２２３に適当な導電経路を形成することができる。かかる観点によれば、正極合剤層２２３の密度Ａ１が 1.9 g/cm^3 以下（ $A1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$ ）である場合には、導電材６２０の嵩密度Ａ２は概ね 0.04 g/cm^3 以下（ $A2 \leq 0.04\text{ g/mL}$ ）であるとよい。ここで、導電材６２０の嵩密度Ａ２は、例えば、ＪＩＳ Ｋ ６２１９－２に準拠して測定するとよい。

[0089] このように、正極合剤層２２３の密度Ａ１を概ね 1.9 g/cm^3 以下（ $A1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$ ）にし、導電材６２０の嵩密度Ａ２を概ね 0.04 g/cm^3 以下（ $A2 \leq 0.04\text{ g/mL}$ ）にしつつ、正極活物質６１０に対する導電材６２０の重量割合Ａ３を１１％にすることができる。

[0090] 本願によって提案されるリチウムイオン二次電池１００の技術的な意義は、例えば、以下のような種々の評価試験によって表れる。

[0091] <<評価試験用の電池>>

図９は、評価試験用の電池８００を模式的に示している。ここで作成した評価試験用の電池８００は、図９に示すように、いわゆる１８６５０型セルと呼ばれる円筒型のリチウムイオン二次電池である。ここでは、評価試験用の電池８００の定格容量は、約 300 mAh とした。

- [0092] この評価試験用の電池 800 は、図 9 に示すように、正極シート 810 と、負極シート 820 と、二枚のセパレータ 830、840 とを積層し、その積層シートを捲回して、正極シート 810 と負極シート 820 との間にセパレータ 830、840 が介在した捲回電極体 850 を作製した。
- [0093] ここで、評価試験用の電池 800 の正極シート 810 と負極シート 820 の断面構造は、上述したリチウムイオン二次電池 100（図 1 参照）の正極シート 220 または負極シート 240 と概ね同様の断面構造とした。また、セパレータ 830、840 には、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンシートを用いた。かかる捲回電極体 850 を非水電解液（図示省略）とともに外装ケース 860 に収容して、評価試験用の電池 800（評価試験用の 18650 型リチウムイオン電池）を構築した。
- [0094] また、この評価試験では、正極活物質 610 として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表わされる組成の活物質粒子を用いた。ここでは、活物質粒子の二次粒子の平均粒径（ d_{50} ）は、 $3\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ とした。また、この評価試験では、導電材 620 として、アセチレンブラック（AB）を用いた。また、この評価試験では、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。また、バインダ 630 にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いた。
- [0095] また、外装ケース 860 は、図 9 に示すように、略円筒形状であり、円筒形状の両側端部に、正極シート 810 と負極シート 820 に内部で接続された電極端子 870、880 が設けられている。また、この評価試験用の電池 800 では、非水電解液として、EC と DMC と EMC とを 3 : 3 : 4 の体積比で含む混合溶媒に $1\ \text{mol/L}$ の濃度で LiPF_6 を溶解した組成の非水電解液を使用した。
- [0096] ≪コンディショニング≫
- 次に、上記のように構築した評価試験用の電池について、コンディショニング工程、定格容量の測定、SOC 調整を順に説明する。
- ここでは、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

ている。

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。

ここで、1 C は、電池が 1 時間流すことができる電流値である。例えば、定格容量が 300 mA h の電池では 1 C は 300 mA、2 C は 600 mA になる。また、定格容量が 400 mA h の電池では 1 C は 400 mA、2 C は 800 mA になる。

[0097] << 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、評価試験用の電池について、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。

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 (CCC V 放電容量) を定格容量とする。

[0098] << SOC 調整 >>

SOC 調整は、上記で作製した評価試験用の電池を 25℃ の温度環境下にて次の 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。

手順 1 : 3 V から 1 C の定電流で充電し、定格容量の凡そ 60% の充電状態 (SOC 60%) にする。ここで、「SOC」は、State of Charge を意味する。

手順 2 : 手順 1 の後、2. 5 時間、定電圧充電する。

これにより、評価試験用の電池 800 は、所定の充電状態に調整することが

できる。

[0099] <<低温ハイレート入出力試験>>

ここでは、低温ハイレート入出力試験は、所定の規格で製作された評価試験用の電池 800 をそれぞれ異なる充放電レートで変えて充放電を繰り返した。そして、充放電を所定回数繰り返した後で評価試験用の電池 800 の抵抗がどの程度増加するかを評価した。低温ハイレート入出力試験では、概ね 0℃の温度環境で、所定の充放電レートで、充放電を 1000 回繰り返した。また、充放電はそれぞれ定電流で行い、充電と放電との間の休止時間はそれぞれ 10 分とした。

[0100] この実施形態では、充放電レートが 15 C（電流値：4.5 A）、20 C（電流値：6.0 A）、25 C（電流値：7.5 A）、30 C（電流値：9.0 A）で 10 秒間にした。

[0101] <<充放電レートが 15 C の場合>>

この場合、充放電レートが 15 C の場合には、電流値が 4.5 A で 10 秒間の充放電が行なわれている。この場合、一回の充電、或いは、放電で移動する電荷量（消費電荷量）は、45 クーロン (coulomb) になる。なお、ここでは、放電時に消費される電荷量を消費電荷量という。かかる消費電荷量を電子数に換算すると、 $45 \div \text{電気素量} (1.60217733 \times 10^{-19})$ であり、凡そ 2.81×10^{20} になる。ここで、リチウムイオン (Li) は、一価の陽イオンである。このため、かかる電子数と、充放電時に正極と負極で吸収されたり放出されたりするリチウムイオン数（ここでは、消費リチウムイオン数 Z）とは同数になる。このため、消費リチウムイオン数 Z は、凡そ 2.81×10^{20} になる。ここで、消費リチウムイオン数 Z は、放電時に正極活物質 610 に吸収されるリチウムイオン数である。

[0102] <<充放電レートが 20 C の場合>>

また、充放電レートが 20 C の場合には、電流値が 6.0 A で 10 秒間の充放電が行なわれている。この場合、一回の充電、或いは、放電で移動する電荷量（消費電荷量）は、60 クーロンになる。かかる消費電荷量を電子数

に換算すると、 $60 \div \text{電気素量} (1.60217733 \times 10^{-19})$ である。このため、消費リチウムイオン数 Z は、凡そ 3.7×10^2 になる。

[0103] <<充放電レートが 25 C の場合>>

また、充放電レートが 25 C の場合には、電流値が 7.5 A で 10 秒間の充放電が行なわれている。この場合、一回の充電、或いは、放電で移動する電荷量（消費電荷量）は、75 クーロンになる。電子数に換算すると、 $75 \div \text{電気素量} (1.60217733 \times 10^{-19})$ である。このため、消費リチウムイオン数 Z は、凡そ 4.7×10^2 になる。

[0104] <<充放電レートが 30 C の場合>>

また、充放電レートが 30 C の場合には、電流値が 9.0 A で 10 秒間の充放電が行なわれている。この場合、一回の充電、或いは、放電で移動する電荷量（消費電荷量）は、90 クーロンとなる。電子数に換算すると、 $90 \div \text{電気素量} (1.60217733 \times 10^{-19})$ である。このため、消費リチウムイオン数 Z は、凡そ 5.6×10^2 になる。

[0105] <<抵抗増加率>>

抵抗増加率として、上記の充放電サイクルの前後で評価試験用の電池 800 の抵抗がどの程度増加したかを評価した。すなわち、ここでは、充放電サイクルを行なう前と充放電サイクルを行なった後で、それぞれ評価試験用の電池 800 の抵抗を測定した。充放電サイクルを行なった後の評価試験用の電池 800 の抵抗 R_1 を、充放電サイクルを行なう前の評価試験用の電池 800 の抵抗 R_2 で割った値 (R_1 / R_2) を抵抗増加率とした。このため、かかる抵抗増加率は 1 に近いほど、抵抗の増加が小さく、大きくなるほど抵抗の増加が大きいことを示す。

$$\text{抵抗増加率} = (R_1 / R_2)$$

R_1 = 充放電サイクルを行なった後の評価試験用の電池 800 の抵抗

R_2 = 充放電サイクルを行なう前の評価試験用の電池 800 の抵抗

[0106] <<評価試験用の電池 800 の抵抗>>

ここで、評価試験用の電池 800 の抵抗は I V 抵抗で評価した。I V 抵抗

の測定方法は、以下のように行なっている。すなわち、概ね 25°C の温度条件下において各電池を 3.0 V まで定電流放電した後、定電流定電圧で充電して SOC (state of charge) 60% に調整する。その後、概ね 25°C にて 1 C 、 3 C および 5 C の条件で 10 秒間の放電と充電を交互に行い、放電開始から 10 秒後の電圧値をプロットし、各電池の $I-V$ 特性グラフを作成した。該 $I-V$ 特性グラフの傾きから 25°C における $I-V$ 抵抗値 ($\text{m}\Omega$) を算出した。

[0107] ≪サンプル 1 ~ 11≫

表 1 は、ここでは、サンプル 1 から 11 について、正極合剤層 223 に含まれるリチウムイオン数 X_0 と、負極合剤層 243 に含まれるリチウムイオン数 Y_0 と、抵抗増加率と、負極活物質 1 g 当りのリチウムイオン数 Y_1 と、容量維持率が示されている。また、図 10 は、サンプル 1 から 11 について、上述したリチウムイオン数 X_0 と、リチウムイオン数 Y_0 と、 20 C の充放電での抵抗増加率 (%) が示されている。

[表1]

TABLE.1

サンプル		リチウムイオン数X0	充放電レート					抵抗増加率					負極活物質1g当りの リチウムイオン数Y1	容量維持率
			電流値(A)											
			充放電時間(s)											
			消費電荷量(クローン)											
			消費リチウムイオン数Z											
			15C	20C	25C	30C								
			4.5	6	7.5	9								
			10	10	10	10								
			45	60	75	90								
			2.81E+20	3.7E+20	4.7E+20	5.6E+20								
			リチウムイオン数Y0	抵抗増加率										
			4.1E+20	1.02	1.34	1.46	1.97	2.31E+14	85.6					
			4.1E+20	1.02	1.18	1.44	1.83	2.29E+14	85.3					
			4.1E+20	1.02	1.04	1.39	1.80	2.29E+14	85.4					
			6.5E+20	1.02	1.40	1.46	1.65	3.69E+14	84.3					
			5.3E+20	1.02	1.45	1.55	1.72	2.99E+14	84.5					
			2.9E+20	1.02	1.39	1.50	1.66	1.66E+14	86.6					
			2.9E+20	1.03	1.43	1.63	1.72	1.66E+14	87.1					
			3.4E+20	1.30	1.51	1.58	2.16	1.91E+14	86.2					
			4.7E+20	1.02	1.25	1.34	1.44	2.67E+14	84.2					
			7.6E+20	1.02	1.03	1.03	1.39	4.30E+14	83.9					
			8.7E+20	1.02	1.02	1.02	1.06	4.92E+14	79.9					

[0108] ≪正極合剤層223に含まれるリチウムイオン数X0≫

ここで、「正極合剤層223に含まれるリチウムイオン数X0」は、例えば、図5に示すように、正極合剤層223の空孔Bに電解液が浸み込んでい

ると仮定して、かかる正極合剤層 2 2 3 に浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。これに対して、上述した「正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X」は、かかる正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。

[0109] ここでは、

(正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0) = (正極合剤層 2 2 3 の空孔 B の容積 V_b) $\times$ (電解液のリチウムイオン濃度 L (mol/L)) $\times$ アボガドロ数 (N_A) ; で算出される。

また、(正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0) = (正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りの空孔 B の容積 V_b) $\times$ (電解液のリチウムイオン濃度 L (mol/L)) $\times$ アボガドロ数 (N_A) $\times$ (正極合剤層 2 2 3 の体積 (cm^3)) ; で算出してもよい。

[0110] また、上述した正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X は、

(正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X) = (正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0) $\div$ (正極合剤層 2 2 3 の体積 (cm^3)) ; で求められる。

[0111] また、正極合剤層 2 2 3 の体積 (cm^3) は、正極シート 8 1 0 に正極合剤層 2 2 3 が塗工された面積 S_{a1} と、塗工された正極合剤層 2 2 3 の厚さ ($h_a - h_e$) によって求められる (図 5 参照)。

[0112] ≪負極合剤層 2 4 3 に含まれるリチウムイオン数 Y_0 ≫

ここで、「負極合剤層 2 4 3 に含まれるリチウムイオン数 Y_0 」は、例えば、図 6 に示すように、負極合剤層 2 4 3 の空孔 D に電解液が浸み込んでいると仮定して、かかる負極合剤層 2 4 3 に浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。これに対して、上述した「負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y」は、かかる負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数である。

[0113] ここでは、

(負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0) = (負極合剤層 2 4 3 の空孔 D の容積 V_d) $\times$ (電解液のリチウムイオン濃度 L (mol/L)) $\times$ アボガドロ数 (NA) ; で算出される。

また、(負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0) = (負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りの空孔 D の容積 V_d) $\times$ (電解液のリチウムイオン濃度 L (mol/L)) $\times$ アボガドロ数 (NA) $\times$ (負極合剤層 2 4 3 の体積 (cm^3)) ; で算出してもよい。

[0114] また、上述した負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y は、

(負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y) = (負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0) $\div$ (負極合剤層 2 4 3 の体積 (cm^3)) ; で求められる。

[0115] また、負極合剤層 2 4 3 の体積 (cm^3) は、負極シート 8 2 0 に負極合剤層 2 4 3 が塗工された面積 S_c と、塗工された負極合剤層 2 4 3 の厚さ ($h_c - h_f$) によって求められる (図 6 参照)。

[0116] ≪サンプルのリチウムイオン数≫

サンプル 1 は、表 1 に示すように、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 2.9×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 4.1×10^2 であった。

サンプル 2 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 3.6×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 4.1×10^2 であった。

サンプル 3 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 4.5×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 4.1×10^2 であった。

サンプル 4 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 2.9×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 6.5×10^2 であった。

サンプル 5 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 2.9×10^2

0、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 5.3×10^2 であった。

サンプル 6 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 2.9×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 2.9×10^2 であった。

サンプル 7 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 4.5×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 2.9×10^2 であった。

サンプル 8 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 2.4×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 3.4×10^2 であった。

サンプル 9 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 3.4×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 4.7×10^2 であった。

サンプル 10 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 5.3×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 7.6×10^2 であった。

サンプル 11 は、正極合剤層 2 2 3 のリチウムイオン数 X_0 が 6.0×10^2 、負極合剤層 2 4 3 のリチウムイオン数 Y_0 が 8.7×10^2 であった。

[0117] <<消費リチウムイオン数 Z>>

表 1 に示すように、充放電レートが 1.5 C の場合には、消費リチウムイオン数 Z は凡そ 2.81×10^2 である。また、充放電レートが 2.0 C の場合には、消費リチウムイオン数 Z は凡そ 3.7×10^2 である。また、充放電レートが 2.5 C の場合には、消費リチウムイオン数 Z は凡そ 4.7×10^2 である。充放電レートが 3.0 C の場合には、消費リチウムイオン数 Z は凡そ 5.6×10^2 である。

[0118] <<抵抗増加率の測定結果>>

各サンプルについて抵抗増加率の測定結果は、表 1 に示されているとおりである。なお、抵抗増加率は、充放電レートによって異なる。表 1 では、 1.5 C 、 2.0 C 、 2.5 C 、 3.0 C の場合が開示されている。なお、図 10 では、 2.0 C の場合について、抵抗増加率が黒塗り三角「▲」でプロットされている。

[0119] サンプル1の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.34、充放電レートが25Cの場合に1.46、充放電レートが30Cの場合に1.97であった。

サンプル2の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.18、充放電レートが25Cの場合に1.44、充放電レートが30Cの場合に1.83であった。

サンプル3の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.04、充放電レートが25Cの場合に1.39、充放電レートが30Cの場合に1.80であった。

サンプル4の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.40、充放電レートが25Cの場合に1.46、充放電レートが30Cの場合に1.65であった。

サンプル5の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.40、充放電レートが25Cの場合に1.55、充放電レートが30Cの場合に1.72であった。

サンプル6の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.39、充放電レートが25Cの場合に1.50、充放電レートが30Cの場合に1.66であった。

サンプル7の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.03、充放電レートが20Cの場合に1.43、充放電レートが25Cの場合に1.63、充放電レートが30Cの場合に1.72であった。

サンプル8の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.30、充放電レートが20Cの場合に1.51、充放電レートが25Cの場合に1.58、充放電レートが30Cの場合に2.16であった。

サンプル9の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.25、充放電レートが25Cの場合に1.34、充放電レートが30Cの場合に1.44であった。

サンプル10の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、

充放電レートが20Cの場合に1.03、充放電レートが25Cの場合に1.03、充放電レートが30Cの場合に1.39であった。

サンプル11の抵抗増加率は、充放電レートが15Cの場合に1.02、充放電レートが20Cの場合に1.02、充放電レートが25Cの場合に1.04、充放電レートが30Cの場合に1.06であった。

[0120] 表1に示すように、正極合剤層223のリチウムイオン数X0と負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、充放電に消費される消費リチウムイオン数Zよりも多い場合、或いは、同程度以上である場合に、抵抗増加率が低く抑えられる傾向がある。反対に、正極合剤層223のリチウムイオン数X0と負極合剤層243のリチウムイオン数Y0のうち、何れか一方が充放電に消費される消費リチウムイオン数Zよりも少ない場合には、抵抗増加率を低く抑えていない（抵抗増加率が顕著に高くなる傾向がある）。

[0121] ≪サンプル1≫

例えば、サンプル1に係る評価試験用の電池800は、充放電レートが15Cである場合では、正極合剤層223のリチウムイオン数X0と負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、充放電に消費される消費リチウムイオン数Zよりも多い。この場合、抵抗増加率が1.02と低く抑えられている。しかし、充放電レートが20C、25C、30Cである場合では、正極合剤層223のリチウムイオン数X0と負極合剤層243のリチウムイオン数Y0のうち、何れか一方が充放電に消費される消費リチウムイオン数Zよりも少ない。この場合、抵抗増加率が1.3を超える程度になり、抵抗増加率が低く抑えていない。

[0122] すなわち、サンプル1では、正極合剤層223のリチウムイオン数X0が、凡そ 2.9×10^2 、負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が凡そ 4.1×10^2 である。これに対して、充放電レートが15Cである場合では、消費リチウムイオン数Zが 2.81×10^2 程度である。このため、充放電レートが15Cである場合では、正極合剤層223のリチウムイオン数X0や負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、消費リチウムイオン数Z

よりも多い。このため抵抗増加率が1.02と低く抑えられていると考えられる。しかしながら、充放電レートが20C, 25C, 30Cである場合には、消費リチウムイオン数Zが多くなり、正極合剤層223のリチウムイオン数X0や負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、消費リチウムイオン数Zよりも少ない。このため、抵抗増加率が顕著に高くなると考えられる。

[0123] ≪サンプル3≫

また、例えば、サンプル3に係る評価試験用の電池800では、充放電レートが15Cである場合では抵抗増加率が1.02と低く抑えられている。また、充放電レートが20Cである場合は抵抗増加率が1.04と低く抑えられている。しかし、充放電レートが25C, 30Cである場合では、それぞれ抵抗増加率が1.3を超える。

[0124] すなわち、サンプル3では、正極合剤層223のリチウムイオン数X0が凡そ 4.5×10^2 である。また、負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が凡そ 4.1×10^2 である。これに対して、充放電レートが15Cである場合では、消費リチウムイオン数Zが 2.81×10^2 程度である。また充放電レートが20Cである場合では、消費リチウムイオン数Zが 3.7×10^2 程度である。このため、充放電レートが15Cや20Cである場合は、正極合剤層223のリチウムイオン数X0や負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、消費リチウムイオン数Zよりも多い。このため抵抗増加率が低く抑えられていると考えられる。しかしながら、充放電レートが25C, 30Cである場合では、消費リチウムイオン数Zが多くなり、正極合剤層223のリチウムイオン数X0や負極合剤層243のリチウムイオン数Y0が、消費リチウムイオン数Zよりも少ない。このため、抵抗増加率が高くなる傾向が顕著に現れると考えられる。

[0125] ≪リチウムイオン二次電池100の評価≫

このため、充放電レートが特に高い用途に適したリチウムイオン二次電池100として、正極合剤層223のリチウムイオン数X0や負極合剤層24

3のリチウムイオン数 Y_0 が、消費リチウムイオン数 Z よりも多いとよい。
ただし、消費リチウムイオン数 Z は、電池の使用状態によって変動する。

[0126] このため、リチウムイオン二次電池100は、上述した正極合剤層223の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層243の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とで評価するとよい。リチウムイオン二次電池100は、上述した正極合剤層223の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層243の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とがそれぞれ大きいほど、抵抗増加率が上昇し難いと考えられる。

[0127] 特に、充放電レートが高い用途、例えば、ハイブリッド車両用の電池では、充放電レートが高い使用状態でも、抵抗増加率が上昇しないことが望ましい。また、車両は、寒冷地でも使用されるケースがあり、特に -30°C のような環境では、電池内の反応に対するリチウムイオンの律速が低下するため、充放電レートが高い用途に対応できない場合もあった。

[0128] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、上述したリチウムイオン数 X と上述したリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上である。かかるリチウムイオン二次電池100は、正極合剤層223中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層243中のリチウムイオン数 Y とがともに 3.75×10^{19} 以上に多い。このため、正極合剤層223中に含まれるリチウムイオンと負極合剤層243に含まれるリチウムイオンとによって、充放電中に正極合剤層223や負極合剤層243で吸収されたり放出されたりするリチウムイオンはある程度賄われる。

[0129] かかるリチウムイオン二次電池100では、消費リチウムイオン数 Z が高い用途（換言すれば、充放電レートが高い用途）においても、リチウムイオン二次電池100の抵抗増加率が低く抑えられる。また、正極合剤層223と負極合剤層243において、所要の充放電レートに対するリチウムイオン数 X 、リチウムイオン数 Y が確保されている。

[0130] -30°C 程度の低温環境では、特に、充放電中に正極合剤層223や負極

合剤層 2 4 3 でリチウムイオンが吸収されたり放出されたりする反応の律速が著しく低下する。このリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、特に、このような低温環境でも、出力特性が低下するのを小さく抑えることができる。このため、図 1 1 に示すように、寒冷地で使用される車両 1 に搭載される車両駆動用電池 1 0 0 0 として好適である。

[0131] さらに、かかる知見からリチウムイオン数 X とリチウムイオン数 Y とが多いほど、消費リチウムイオン数 Z が高い用途（充放電レートが高い用途）では、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の抵抗増加率が上昇し難いと考えられる。このため、消費リチウムイオン数 Z が高い用途（充放電レートが高い用途）では、抵抗増加率を低く抑えるには、例えば、リチウムイオン数 X とリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} よりも大きいとよく、さらに好ましくは、 9.00×10^{19} よりも大きいとよい。

[0132] <<容量維持率>>

また、別の観点として、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の容量維持率への影響を検討する。ここでは、容量維持率（換言すれば保存特性）を評価する評価試験として、上記の評価試験用の電池 8 0 0 を SOC 8 0 % の状態から 6 0 °C の温度環境に 6 0 日間放置して、電池容量が維持されている割合（容量維持率（%））を測定した。ここで、容量維持率（%）は、6 0 日間放置した後の電池容量を 6 0 日間放置する前の電池容量で割った値である。

[0133] ここでは、容量維持率（%）は、2 5 °C の温度条件下にて、1 C の定電流で 4.1 V まで充電した後、合計充電時間が 3 時間となるまで定電圧で充電する CCCV 充電により、SOC 8 0 % に調整した。これらの電池を 6 0 °C の環境下に 6 0 日間保存した後、2 5 °C の温度条件下にて初期容量測定時と同じ条件で放電させ、このときの電池容量（高温保存後電池容量 Q_2 ）を求めた。そして、次式： $Q_2 / Q_1 \times 100$ [%]；により、容量維持率を算出した。

[0134] <<初期容量測定>>

初期容量の測定は、例えば、2 5 °C の温度条件下において、端子間電圧が

4. 1 Vになるまで1 C（ここでは0.2 A）の定電流にて充電し、続いて合計充電時間が2.5時間になるまで定電圧で充電した（CC-CV充電）。充電完了から10分間休止した後、25℃において、4.1 Vから3.0 Vまで0.33 Cの定電流で放電させ、続いて合計放電時間が4時間となるまで定電圧で放電させた。このときの放電容量を各電池の初期容量 Q_1 [Ah]とした。

[0135] その結果、上記のサンプル1～10について容量維持率は概ね80%以上であった。しかし、サンプル11では、容量維持率が80%を下回っていた。かかる理由を検討したところ、負極合剤層243のリチウムイオン数 Y_0 が高いことが要因の一つと考えられる。すなわち、上述したリチウムイオン二次電池100では、負極合剤層243の表面に、負極活物質の表面にリチウムイオンと電解液等との反応生成物であるSEI（SEI: Solid Electrolyte Interphase or Solid Electrolyte Interface）膜が形成される場合がある。

[0136] 負極活物質の表面にSEI膜が形成されると、その影響で電解液中のリチウムイオンの一部が、SEI膜内に不可逆的に取り込まれる。このように不可逆的に取り込まれたリチウムイオンは以降の充放電過程に直接的に関与しなくなる。サンプル11については、特に、電解液中のリチウムイオンがSEI膜により多く取り込まれたことが、容量維持率が低下した原因の一つになっていると考えられる。

[0137] ≪負極活物質の単位重量当りのリチウムイオン数 Y_1 ≫

そこで、負極活物質の単位重量当りのリチウムイオン数 Y_1 を調べた。負極活物質の単位重量当りのリチウムイオン数 Y_1 は、負極合剤層243に電解液が十分に浸み込んでいる場合に、当該負極合剤層243中に含まれる負極活物質710（図6参照）の単位重量当りのリチウムイオン数である。かかるリチウムイオン数 Y_1 は、例えば、上述した負極合剤層243の1 cm³当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y を、負極合剤層243中の1 cm³当りに含まれる負極活物質710の重量（g）で割った値で求められ

る。

[0138] かかる負極活物質 710 の単位重量当りのリチウムイオン数 Y_1 は、表 1 に示すように、容量維持率の低下とある程度相関関係がある。かかる負極活物質 710 の単位重量当りのリチウムイオン数 Y_1 が大きいほど、容量維持率が低下する傾向が見受けられる。ここでは、負極合剤層 243 中の負極活物質 710 の単位重量（例えば、1 g）当りに含まれるリチウムイオンの数 Y_1 が、概ね 4.3×10^{14} 以下であると、容量維持率の低下がある程度低く抑えられる。

[0139] ≪リチウムイオン二次電池 100 の抵抗増加率≫

以上のとおり、リチウムイオン二次電池 100 は、正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層 243 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上であるとよい（図 1 参照）。これにより、リチウムイオン二次電池 100 の抵抗増加率を小さく抑えることができ、特に、低温環境において高い充放電レートで用いられる使用環境においても、適当な出力性能を維持できるリチウムイオン二次電池 100 を提供できる。

[0140] ≪リチウムイオン二次電池 100 の容量維持率≫

また、かかるリチウムイオン二次電池 100 において、負極合剤層 243 中の負極活物質の単位重量（例えば、1 g）当りに含まれるリチウムイオンの数 Y_1 が、概ね 4.3×10^{14} 以下であれば、容量維持率の低下がある程度低く抑えられる。

[0141] かかるリチウムイオン二次電池 100 において、正極合剤層 223 のリチウムイオン数 X は、正極合剤層 223 に形成される空孔 B の割合（多孔度）と、電解液のリチウムイオン濃度との関係によって調整することができる。また、負極合剤層 243 のリチウムイオン数 Y は、負極合剤層 243 に形成される空孔 D の割合（多孔度）と、電解液のリチウムイオン濃度との関係によって調整することができる。すなわち、正極合剤層 223 の多孔度を大きくし、電解液のリチウムイオン濃度を高くすることによって、正極合剤層 2

2 3のリチウムイオン数Xを大きくすることができる。また、負極合剤層2 4 3の多孔度を大きくし、電解液のリチウムイオン濃度を高くすることによって、負極合剤層2 4 3のリチウムイオン数Yを大きくすることができる。

[0142] なお、電解液のリチウムイオン濃度を高くすると、電解液の粘度が高くなり、正極合剤層2 2 3や負極合剤層2 4 3に電解液を浸み込ますのが難しくなる。このため、正極合剤層2 2 3と負極合剤層2 4 3の空孔Dの割合をそれぞれ高くするとともに、電解液中のリチウムイオン濃度を高くした場合でも、正極合剤層2 2 3と負極合剤層2 4 3の空孔B、Dに電解液が十分に浸み込まない場合もある。このような場合には、リチウムイオン数Xとリチウムイオン数Yが少なくなる。リチウムイオン数Xとリチウムイオン数Yが少なくなると、上述したような効果が得られず、リチウムイオン二次電池1 0 0の抵抗増加率を小さく抑えることができない。

[0143] <<電解液の粘度が高い場合>>

このため、電解液の粘度がある程度高い場合（換言すると、電解液のリチウムイオン濃度を高くした場合）には、電解液を注入する際に、加圧と減圧を繰り返して注液するとよい。これにより、正極合剤層2 2 3や負極合剤層2 4 3に電解液がより多く浸み込む。電解液のリチウムイオン濃度を高くすることによって、電解液の濃度が高くなった場合には、加圧と減圧をより多く繰り返して注液するとよい。例えば、リチウムイオン濃度が、1. 2 mol/Lを超える場合には、電解液を注入する際に加圧と減圧を繰り返す回数は、例えば、5回以上、より好ましくは6回以上にするとよい。ここで、加圧とは、電池ケース3 0 0内の圧力を高くすることであり、減圧は電池ケース内の圧力を低くすることである。加圧や減圧は、例えば、電池ケース3 0 0にポンプを繋げて行なうとよい。

[0144] <<正極活物質6 1 0に対する導電材6 2 0の重量割合A 3>>

また、上述したように、正極合剤層2 2 3のリチウムイオン数Xをある程度多くするには、正極合剤層2 2 3に形成される空孔Bの割合（多孔度）を高くするとよい。この場合、正極合剤層2 2 3の密度を低くするとよい。正

極合剤層 2 2 3 の密度 A 1 を低くする場合には、正極合剤層 2 2 3 の導電性が低下する場合がある。このため、導電材 6 2 0 の割合を高くするとよい。

例えば、正極合剤層 2 2 3 中の正極活物質 6 1 0 に対する導電材 6 2 0 の重量割合 A 3 を 1 4 % 以上 1 9 % 以下程度に多くするとよい。

ここで、重量割合 A 3 は、

重量割合 A 3 = (正極合剤層 2 2 3 中の導電材 6 2 0 の重量) / (正極合剤層 2 2 3 中の正極活物質 6 1 0 の重量) ;

である。

[0145] <<導電材 6 2 0 の分散>>

また、正極合剤層 2 2 3 中の正極活物質 6 1 0 に対する導電材 6 2 0 の重量割合 A 3 を多くする場合には、正極合剤を用意する際に、正極活物質 6 1 0 と導電材 6 2 0 を所定の割合で混合した後、溶媒を少しずつ添加して、徐々に固形分濃度を低下させるとよい。この際、固形分濃度は、例えば、6 0 % 程度から 1 % ずつ低下するように、溶媒を加えては、一度掻き混ぜつつ、所定の固形分濃度にするるとよい。これにより、正極合剤における正極活物質 6 1 0 と導電材 6 2 0 が適切に混ぜ合わされ、正極合剤中で導電材 6 2 0 を適度に分散させることができる。

[0146] 本発明者の知見では、例えば、正極合剤を用意する際に正極合剤の固形分濃度をどのように調整するかによっても直流抵抗が変わる。例えば、固形分濃度を 6 0 % 程度から 4 % ずつ低下するように、溶媒を加えては掻き混ぜて所定の固形分濃度にする場合に比べて、固形分濃度は、例えば、6 0 % 程度から 1 % ずつ低下するように、溶媒を加えては掻き混ぜて所定の固形分濃度にする場合の方が、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の直流抵抗を向上させることができる。具体的には、正極合剤層 2 2 3 中の正極活物質 6 1 0 に対する導電材 6 2 0 の重量割合 A 3 を 1 4 % 以上で同程度にし、かつ、正極合剤層 2 2 3 の密度が同程度（例えば、 1.7 g/cm^3 ）にした場合でも、正極合剤を用意する際に正極合剤の固形分濃度をどのように調整するかによっても直流抵抗が変わる。正極合剤を用意する際には、正極合剤の固形分濃度を

60%程度から少しずつ（例えば、1%ずつ）低下するように、溶媒を少し加えては正極合剤を掻き混ぜて、徐々に所定の固形分濃度に近づける方が、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗を向上させることができる。

[0147] また、正極活物質610と導電材620と溶媒とを掻き混ぜる工程においては、例えば、フィルミックス型の攪拌機を用いると良い。フィルミックス型の攪拌機としては、例えば、PRIMIX社製のフィルミックスを用いることができる。

[0148] ≪正極合剤層223の密度A1≫

また、かかるリチウムイオン二次電池100では、正極合剤層223の空孔Bの割合を高くしたい。このため正極合剤層223の密度A1は低い方がよい。正極合剤層223の密度A1は、例えば、 $A1 \leq 2.1 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは、 $A1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ であるとよい。正極合剤層223の密度A1を、 $A1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ にすることによって、正極合剤層223のリチウムイオン数Xを多くすることができる。また、正極合剤層223の密度A1を、 $A1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ にすることによって、正極合剤層223のリチウムイオン数Xをより多くすることができる。また、別の観点では、リチウムイオン二次電池100は、正極合剤層223の空孔Bの割合（多孔度）を、40以上にするとよい。

[0149] さらに、上述したリチウムイオン二次電池100は、正極合剤層223のリチウムイオン数Xが多く、これを具現化するには、正極合剤層223に空孔Bが多いほどよく、正極合剤層223の密度A1は低くなる傾向がある。上述したように、正極合剤層223中では、正極活物質610と正極集電体221との間では、導電材620を通じて電荷が移動する。この際、正極合剤層223の密度A1が低いと、単純には、正極合剤層223に空孔Bが増える。このため、導電材620の割合を高くする必要がある。しかし、軽量化や小型化のためには、導電材620の使用量（重量）はある程度少なくしたい。

[0150] ≪導電材620の嵩密度A2≫

そこで、この実施形態では、正極合剤層 2 2 3 の導電材 6 2 0 として嵩密度 A 2 がある程度小さいものを選択して使用した。これによって、導電材 6 2 0 の使用量（重量）はより少なく抑えつつ、正極活物質 6 1 0 と正極集電体 2 2 1 との間の電荷の移動経路をより適切に形成することができる。また、導電材 6 2 0 の嵩密度 A 2 がある程度小さい場合には、導電材 6 2 0 の重量が軽いわりに、導電材 6 2 0 の見かけの体積が多い。このため、重量での評価にて導電材の使用量が同じでも、嵩密度 A 2 が小さい導電材 6 2 0 を選択する方が、電荷の移動経路がより適切に形成される。

[0151] このような観点において、正極合剤層 2 2 3 中の導電材 6 2 0 の嵩密度 A 2 は、例えば、 $A 2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ であるとよい。導電材 6 2 0 の嵩密度 A 2 が、 $A 2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ であることによって、正極活物質 6 1 0 と正極集電体 2 2 1 との間に、電荷の移動経路がより適切に形成され易くなる。また、このように導電材 6 2 0 の嵩密度 A 2 がある程度小さいものを選択して使用することによって、正極合剤層 2 2 3 の密度を低くした場合でも、電荷の移動経路をより適切に形成することができる。また、導電材 6 2 0 の使用量をより少なくすることができ、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の軽量化を図ることができる。さらに好ましくは、正極合剤層 2 2 3 中の導電材 6 2 0 の嵩密度 A 2 は、例えば、 $A 2 \leq 0.03 \text{ g/cm}^3$ でもよい。

[0152] 上述したように、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、正極合剤層 2 2 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層 2 4 3 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上である。かかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 の好適な一形態として、正極合剤層 2 2 3 の密度 A 1 を 1.9 g/cm^3 以下 ($A 1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$) にするとよい。さらに、正極合剤層 2 2 3 中の導電材 6 2 0 は、嵩密度 A 2 は 0.04 g/cm^3 以下 ($A 2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$) であるものを選択して用いるとよい。

[0153] これにより、正極合剤層 2 2 3 の密度 A 1 が 1.9 g/cm^3 以下とした場合には、正極合剤層 2 2 3 に空孔 B が多く存在し得るので、正極合剤層 2 2

3のリチウムイオン数 X が多くなる。さらに、正極合剤層223の導電材620の嵩密度 A_2 が、 $A_2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ であるから、正極合剤層223に電荷の移動経路をより適切に形成され得る。これにより、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗を大幅に低下させることが可能である。また、この場合、正極活物質610に対する導電材620の重量割合 A_3 は、11%以下でもよく、7%程度でも、正極合剤層223に電荷の移動経路をより適切に形成され得る。

[0154] また、別の観点では、リチウムイオン二次電池100の好適な一形態として、正極合剤層223の空孔 B の割合（多孔度）を、40以上にしてもよい。この場合も、嵩密度 A_2 は、 $A_2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ であるものを選択して用いるとよい。かかるリチウムイオン二次電池100では、正極合剤層223に空孔 B が存在し得る。このため、正極合剤層223のリチウムイオン数 X が多い。さらに、正極合剤層223の導電材620の嵩密度 A_2 が、 $A_2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ であるので、正極合剤層223に電荷の移動経路をより適切に形成され得る。このため、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗を大幅に低下させることが可能である。この場合、正極活物質610に対する導電材620の重量割合 A_3 は、11%以下でもよく、7%程度でも、正極合剤層223に電荷の移動経路をより適切に形成され得る。

[0155] 本発明者は、正極合剤層223（図5参照）の密度 A_1 と、正極合剤層223中の導電材620の嵩密度 A_2 と、正極合剤層は、正極合剤層223の正極活物質610に対する導電材620の重量割合 A_3 を変えた複数の評価試験用の電池800（図9参照）を用意した。各評価試験用の電池800は、正極合剤層223の密度 A_1 と、導電材620の嵩密度 A_2 と、正極活物質610に対する導電材620の重量割合 A_3 を除いて同じ条件にした。かかる評価試験用の電池800についてそれぞれ直流抵抗（ $I-V$ 抵抗）（ $m\Omega$ ）を測定した。かかる試験結果を図12と図13に示す。

[0156] ここで用意した評価試験用の電池800は、正極合剤層223の密度 A_1 が 1.7 g/cm^3 、 1.9 g/cm^3 、 2.1 g/cm^3 および 2.3 g/cm^3 、

m^3 である。また、導電材620の嵩密度A2が 0.04 g/cm^3 および 0.15 g/cm^3 である。さらに正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3が4%、7%および9%である。また、図13は、正極合剤層223の密度A1が、 1.7 g/cm^3 の場合について、正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3（導電材620の重量/正極活物質610の重量）である。図12の各プロットの横に付された数値は、正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3を示している。図12中の黒塗りのプロットおよび図13中の黒塗り三角「▲」のプロットは、導電材620の嵩密度A2が 0.04 g/cm^3 である評価試験用の電池800の直流抵抗を示している。また、図12中の白塗りのプロットおよび図13中の黒塗りひし形「◆」のプロットは、導電材620の嵩密度A2が 0.15 g/cm^3 である評価試験用の電池800の直流抵抗を示している。

[0157] この場合、図12に示すように、正極合剤層223の密度A1が、 2.3 g/cm^3 、 2.1 g/cm^3 、 1.9 g/cm^3 、 1.7 g/cm^3 と小さくなるにつれて、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗（IV抵抗）が高くなる。また、正極合剤層223の密度A1が小さい場合には、さらに正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3が小さいほど、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗（IV抵抗）が高くなる傾向がある。また、図13に示すように、正極合剤層223の密度A1が 1.7 g/cm^3 であれば、導電材620の嵩密度A2が低い方が、リチウムイオン二次電池100の直流抵抗を低くする傾向がある。

[0158] このようなことから、正極合剤層223の密度A1と、導電材620の嵩密度A2は、ある程度小さい方がよく、この場合、正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3は、適当な範囲にするとよいと考えられる。本発明者の知見では、例えば、正極合剤層の密度A1が $A1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ であり、導電材620の嵩密度A2が $A2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ である場合には、正極活物質610に対する導電材620の重量割合A3は、例えば、7%程度以上であればよい。また、導電材620の使用量を適当に少なく

抑えるという観点では、正極活物質 610 に対する導電材 620 の重量割合 A3 は、11% 程度以下にするとよい。この場合、正極活物質 610 に対する導電材 620 の重量割合 A3 の下限値は、7% に限らず、正極合剤層 223 に電荷の移動経路をより適切に形成され得る程度であればよく、6% や 5% でもよい。

[0159] <<電源システム 2000>>

次に、本発明の一実施形態に係る電源システムを説明する。

図 14 は、本発明の一実施形態に係る電源システム 2000 を示している。この電源システム 2000 は、二次電池としての組電池 1000 と、電池制御部 2100 とを備えている。ここで、組電池 1000 は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 が複数組み合わされている。

[0160] <<組電池 1000>>

かかる組電池 1000 は、図 14 に示すように、リチウムイオン二次電池 100 の複数個（典型的には 10 個以上、好ましくは 10～30 個程度、例えば 20 個）を用いて構築されている。これらのリチウムイオン二次電池 100（単電池）は、それぞれの正極端子 420 および負極端子 440 が交互に配置されるように一つずつ反転させつつ、電池ケース 300（図 1 参照）の幅広い面を対向させるように並べている。かかる単電池の配列方向（積層方向）の両アウトサイドには、所定形状の冷却板 61 が、電池ケース 300 の幅広い面に密接した状態で配置されている。冷却板 61 のさらに外側には、一对のエンドプレート 68、69 が配置されている。このように単電池 100 の積層方向に配列された単電池群およびエンドプレート 68、69 を含む全体（以下「被拘束体」ともいう。）が、両エンドプレート 68、69 間を架橋するように取り付けられた締め付け用の拘束バンド 71 によって、該被拘束体の積層方向に、規定の拘束圧 P で拘束されている。より詳しくは、拘束バンド 71 の端部をビス 72 によりエンドプレート 68 に締め付け且つ固定することによって、上記積層方向に規定の拘束圧 P が加えられている。この組電池 1000 では、隣接するリチウムイオン二次電池 100 間において

、一方の正極端子 420 と他方の負極端子 440 とが接続具 67 によって電気的に接続されている。このように各単電池 100 を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池 1000 が構築されている。

[0161] <<電池制御部 2100>>

また、電池制御部 2100 は、図 14 に示すように、二次電池としての組電池 1000 に接続されている。この実施形態では、電池制御部 2100 は、組電池 1000 の一方の末端のリチウムイオン二次電池 100 の正極端子 420 と、他方の末端のリチウムイオン二次電池 100 の負極端子 440 とに接続されている。電池制御部 2100 は、組電池 1000 の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W が定める機能を有している。

[0162] この電源システム 2000 では、上述したリチウムイオン二次電池 100 は、電池制御部 2100 によって定められた、組電池 1000 の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W に応じて選択されている。

[0163] すなわち、この実施形態では、組電池 1000 は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 を複数組み合わせている。リチウムイオン二次電池 100 は、図 1 に示すように、正極集電体 221 と、正極集電体 221 に塗工され、少なくとも正極活物質 610 (図 5 参照) と導電材 620 とが含まれた正極合剤層 223 とを備えている。さらに、リチウムイオン二次電池 100 は、負極集電体 241 と、負極集電体 241 に塗工され、少なくとも負極活物質 710 (図 6 参照) が含まれた負極合剤層 243 とを備えている。また、電池ケース 300 には、予め定められた濃度のリチウムイオンを含む電解液が注入されている。ここで、正極合剤層 223 は電解液が浸み込む空孔 B を有しており、負極合剤層 243 は電解液が浸み込む空孔 C を有している。

[0164] この実施形態では、正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 X と、負極合剤層 243 の 1 cm^3 当りに浸み込んだ電解液中のリチウムイオン数 Y とは、ともに正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りの消費リチウムイオン数 $Z \times$ 以上である。ここで、消費リチウムイオン数 $Z \times$ は

、 $Z_x = \{ (\text{消費電荷量の上限値} W \div \text{電気素量}) / \text{正極合剤層の体積} \}$; で求められる。

[0165] すなわち、消費リチウムイオン数 Z_x は、組電池 1000 の単一のリチウムイオン二次電池 100 の正極合剤層 223 の 1 cm^3 当りにおいて、従放電時に消費されるリチウムイオン数として求められる。この実施形態では、電池制御部 2100 によって定められる組電池 1000 の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W を、電気素量で割り、さらに、組電池 1000 を構成するリチウムイオン二次電池 100 の正極合剤層 223 の体積の総和で割るとよい。

[0166] つまり、組電池 1000 の場合では、さらに、組電池 1000 を一つの二次電池として考えると良い。すなわち、組電池 1000 の場合は、消費リチウムイオン数 $Z_x = \{ (\text{消費電荷量の上限値} W \div \text{電気素量}) / \text{正極合剤層の体積} \}$; のうち、「正極合剤層の体積」は、「組電池 1000 を構成するリチウムイオン二次電池 100 の正極合剤層 223 の体積の総和」になる。

[0167] かかる電源システム 2000 によれば、正極のリチウムイオン数 X と負極のリチウムイオン数 Y が、ともに消費リチウムイオン数 Z_x 以上である。このため、電池制御部 2100 によって定められる組電池 1000 の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W に対して、正極のリチウムイオン数 X と、負極のリチウムイオン数 Y が適当なリチウムイオン二次電池 100 を備えている。

[0168] かかる電源システム 2000 では、電池制御部 2100 によって制御される範囲内において、各リチウムイオン二次電池 100 の正極合剤層 223 と、負極合剤層 243 にそれぞれ適当な量のリチウムイオンが確保されている。このため、電池制御部 2100 によって制御される範囲内において、リチウムイオン二次電池 100 の抵抗増加率が低く抑えられる。また、正極合剤層 223 と負極合剤層 243 において、所要の充放電レートに対するリチウムイオン数 X 、リチウムイオン数 Y が確保されている。

[0169] -30°C 程度の低温環境では、特に、充放電中に正極合剤層 223 や負極

合剤層 2 4 3 でリチウムイオンが吸収されたり放出されたりする反応の律速が著しく低下する。このリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、特に、このような低温環境でも、出力特性が低下するのを小さく抑えることができる。このため、かかる電源システム 2 0 0 0 は、図 1 1 に示すように、寒冷地で使用される車両 1 に搭載される組電池 1 0 0 0（車両駆動用電池）の電源システムとして好適である。

[0170] 以上、本発明の一実施形態に係る電源システム 2 0 0 0 について、二次電池が組電池 1 0 0 0 の場合を例示した。本発明に係る電源システム 2 0 0 0 において、二次電池は、組電池 1 0 0 0 に限定されず、単一のリチウムイオン二次電池 1 0 0 でもよい。また、電源システム 2 0 0 0 に用いられるリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、本発明の種々の形態のリチウムイオン二次電池 1 0 0 を適宜に適用できる。

[0171] 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 1 0 0 と電源システム 2 0 0 0 を説明した。特に言及されない限り、本発明にかかるリチウムイオン二次電池と電源システムは上述した何れの実施形態にも限定されない。

符号の説明

- [0172] 1 車両
- 6 1 冷却板
- 6 7 接続具
- 6 8, 6 9 エンドプレート
- 7 1 拘束バンド
- 7 2 ビス
- 1 0 0 リチウムイオン二次電池
- 2 0 0 捲回電極体
- 2 2 0 正極シート
- 2 2 1 正極集電体
- 2 2 2 未塗工部

- 2 2 2 a 中間部分
- 2 2 3 正極合剤層
- 2 2 4 正極合剤
- 2 4 0 負極シート
- 2 4 1 負極集電体
- 2 4 2 未塗工部
- 2 4 2 a 中間部分
- 2 4 3 負極合剤層
- 2 4 4 負極合剤
- 2 4 5 耐熱層
- 2 6 2、2 6 4 セパレータ
- 2 8 0 電解液
- 2 9 0 充電器
- 3 0 0 電池ケース
- 3 1 0 隙間
- 3 2 0 容器本体
- 3 2 2 蓋体と容器本体の合わせ目
- 3 4 0 蓋体
- 3 6 0 安全弁
- 4 2 0 正極端子（電極端子）
- 4 4 0 負極端子（電極端子）
- 6 1 0 正極活物質
- 6 2 0 導電材
- 6 3 0 バインダ
- 7 1 0 負極活物質
- 7 3 0 バインダ
- 8 0 0 評価試験用の電池
- 8 1 0 正極シート

- 8 2 0 負極シート
- 8 3 0、8 4 0 セパレータ
- 8 5 0 捲回電極体
- 8 6 0 外装ケース
- 8 7 0 電極端子
- 1 0 0 0 組電池（車両駆動用電池）
- 2 0 0 0 電源システム
- 2 1 0 0 電池制御部

請求の範囲

[請求項1]

正極集電体と、

前記正極集電体に塗工され、少なくとも正極活物質と導電材とが含まれた正極合剤層と、

負極集電体と、

前記負極集電体に塗工され、少なくとも負極活物質が含まれた負極合剤層と、

予め定められた濃度のリチウムイオンを含む電解液とを備え、

前記正極合剤層は前記電解液が浸み込む空孔を有し、

前記負極合剤層は前記電解液が浸み込む空孔を有し、

前記正極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ前記電解液中のリチウムイオン数 X と、

前記負極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ前記電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに 3.75×10^{19} 以上であり、

ここで、前記リチウムイオン数 X は、

$$X = (\text{前記正極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記正極合剤層の空孔の容積 } V_b) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)} ;$$

で求められ、

また、前記リチウムイオン数 Y は、

$$Y = (\text{前記負極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記負極合剤層の空孔の容積 } V_d) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)} ;$$

で求められる、

リチウムイオン二次電池。

[請求項2]

前記リチウムイオン数 X とリチウムイオン数 Y とが、ともに 7.00×10^{20} よりも大きい、請求項1に記載のリチウムイオン二次電

池。

[請求項3] 前記リチウムイオン数 Y を、さらに前記負極合剤層中の 1 cm^3 当りに含まれる負極活物質の重量(g)で割った値 Y_1 が、 4.3×10^{-4} 以下である、請求項1又は2に記載されたリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 前記正極合剤層の密度 A_1 が $A_1 \leq 1.9\text{ g/cm}^3$ である、請求項1から3までの何れか一項に記載されたリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 前記導電材の嵩密度 A_2 が $A_2 \leq 0.04\text{ g/cm}^3$ である、請求項1から4までの何れか一項に記載されたリチウムイオン二次電池。

[請求項6] 前記正極合剤層は、前記正極活物質に対する前記導電材の重量割合 A_3 が 11% 以下である、請求項5に記載されたリチウムイオン二次電池。

[請求項7] 請求項1から6までの何れか一項に記載された二次電池によって構成された、車両駆動用電池。

[請求項8] 二次電池と、
前記二次電池に電氣的に接続され、前記二次電池の放電時における単位時間当りの消費電荷量の上限値 W が定められた電池制御部とを備え、
前記二次電池は、
正極集電体と、
前記正極集電体に塗工され、少なくとも正極活物質と導電材とが含まれた正極合剤層と、
負極集電体と、
前記負極集電体に塗工され、少なくとも負極活物質が含まれた負極合剤層と、
予め定められた濃度のリチウムイオンを含む電解液とを備え、
ここで、

前記正極合剤層は前記電解液が浸み込む空孔を有し、

前記負極合剤層は前記電解液が浸み込む空孔を有し、

前記正極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ前記電解液中のリチウムイオン数 X と、

前記負極合剤層の 1 cm^3 当りに浸み込んだ前記電解液中のリチウムイオン数 Y とが、ともに前記正極合剤層の 1 cm^3 当りの消費リチウムイオン数 $Z \times$ 以上であり、

前記リチウムイオン数 X は、

$$X = (\text{前記正極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記正極合剤層の空孔の容積 } V_b) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)} ;$$

で求められ、

前記リチウムイオン数 Y は、

$$Y = (\text{前記負極合剤層の } 1 \text{ cm}^3 \text{ 当りにおける前記負極合剤層の空孔の容積 } V_d) \times (\text{前記電解液のリチウムイオン濃度 } L \text{ (mol/L)}) \times \text{アボガドロ数 (NA)} ;$$

で求められ、かつ、

前記消費リチウムイオン数 $Z \times$ は、

$$Z \times = \{ (\text{前記消費電荷量の上限値 } W \div \text{電気素量}) / \text{正極合剤層の体積} \} ;$$

で求められる、

電源システム。

[請求項9]

前記二次電池が、リチウムイオン二次電池を複数個用いて構築された組電池であり、

前記消費リチウムイオン数 $Z \times$ は、

$$Z \times = \{ (\text{消費電荷量の上限値 } W \div \text{電気素量}) / (\text{組電池 } 1000 \text{ を構成するリチウムイオン二次電池 } 100 \text{ の正極合剤層 } 223 \text{ の体積の総和}) \} \text{である、}$$

請求項 8 に記載された電源システム。

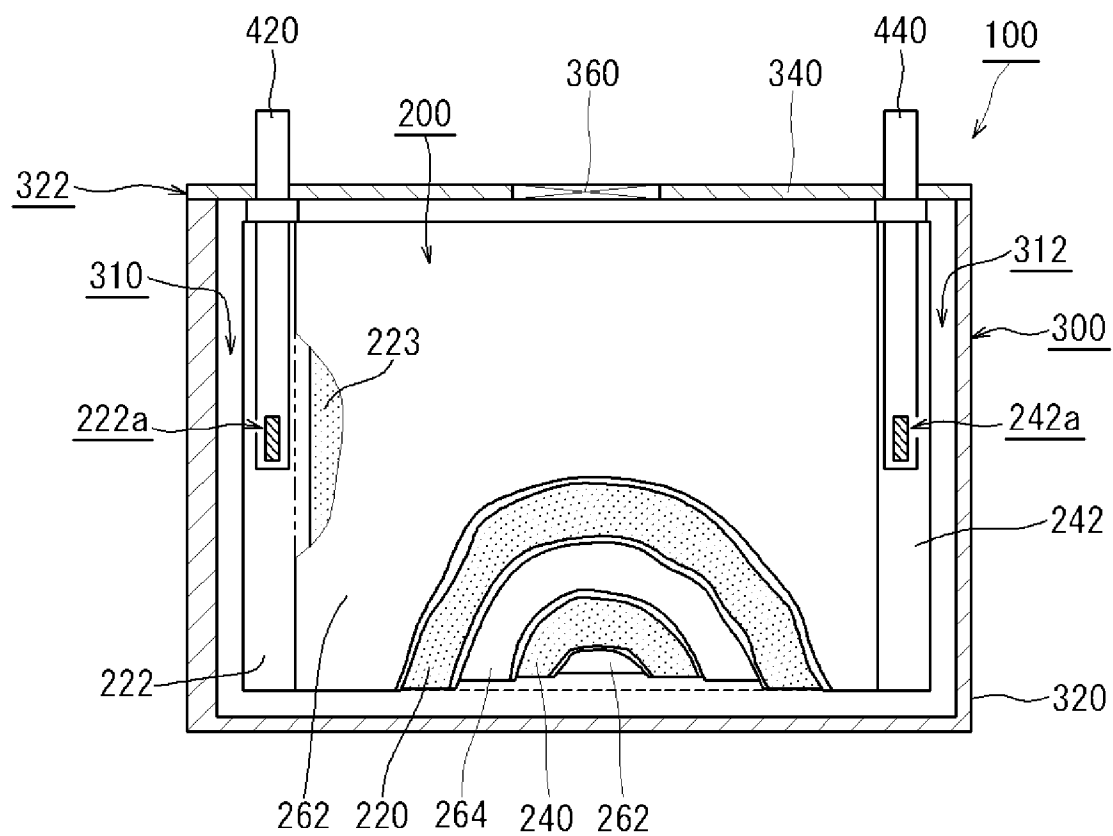
[請求項10] 前記リチウムイオン数 Y を、さらに前記負極合剤層中の 1 cm^3 当りに含まれる負極活物質の重量 (g) で割った値 Y_1 が、 4.3×10^{-14} 以下である、請求項 8 又は 9 に記載された電源システム。

[請求項11] 前記正極合剤層の密度 A_1 が $A_1 \leq 1.9 \text{ g/cm}^3$ である、請求項 8 から 10 までの何れか一項に記載された電源システム。

[請求項12] 前記導電材の嵩密度 A_2 が $A_2 \leq 0.04 \text{ g/cm}^3$ である、請求項 8 から 11 までの何れか一項に記載された電源システム。

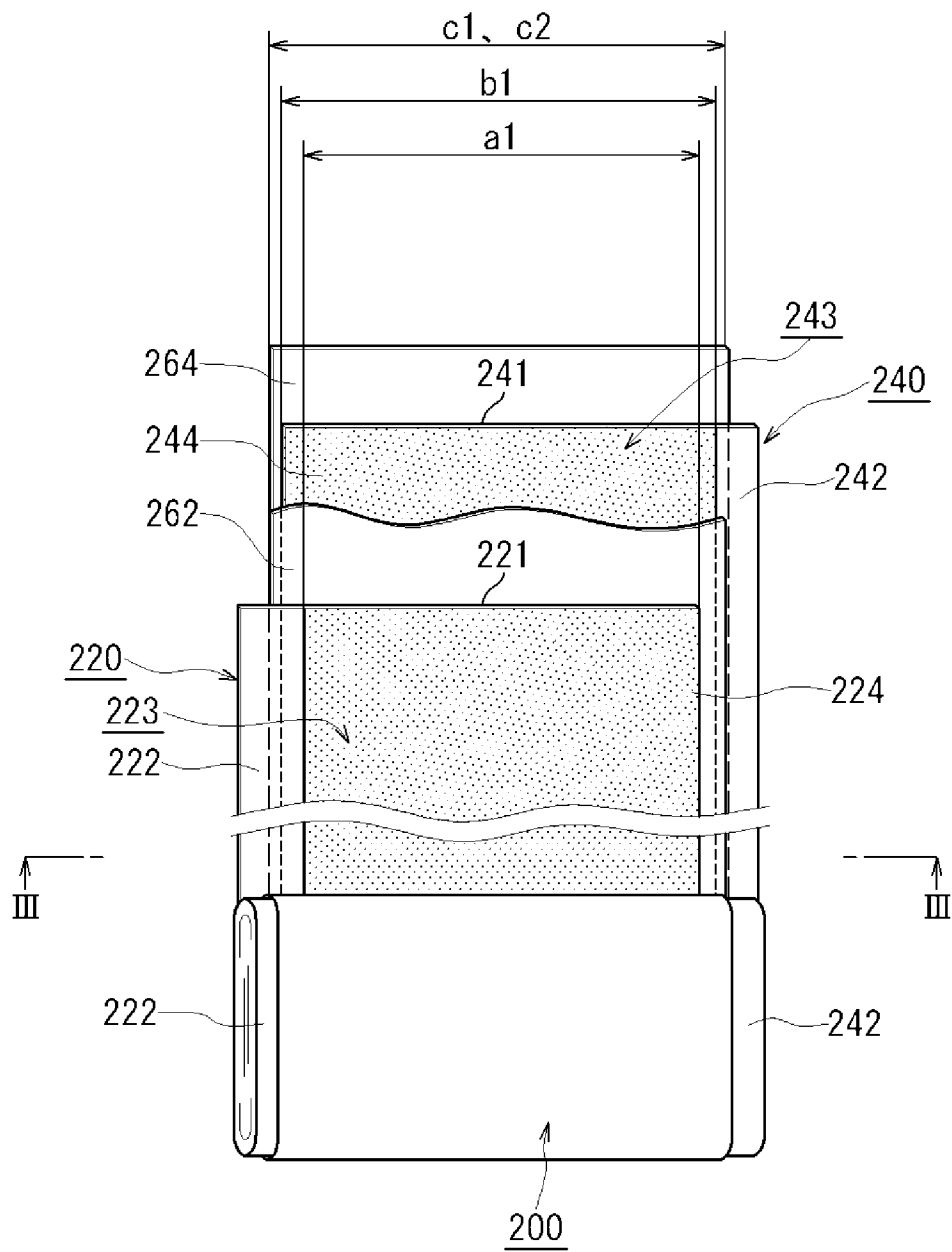
[請求項13] 前記正極合剤層は、前記正極活物質に対する前記導電材の重量割合 A_3 が 11% 以下である、請求項 12 に記載された電源システム。

FIG. 1



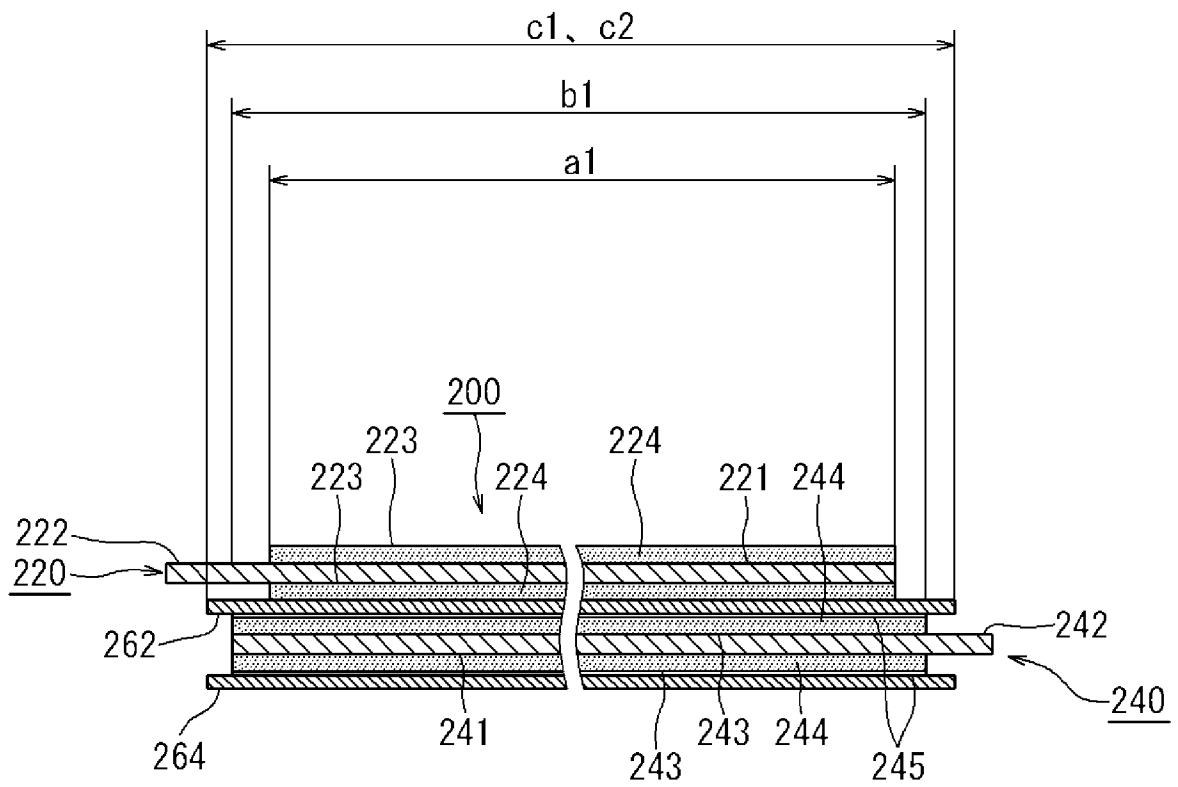
[図2]

FIG. 2



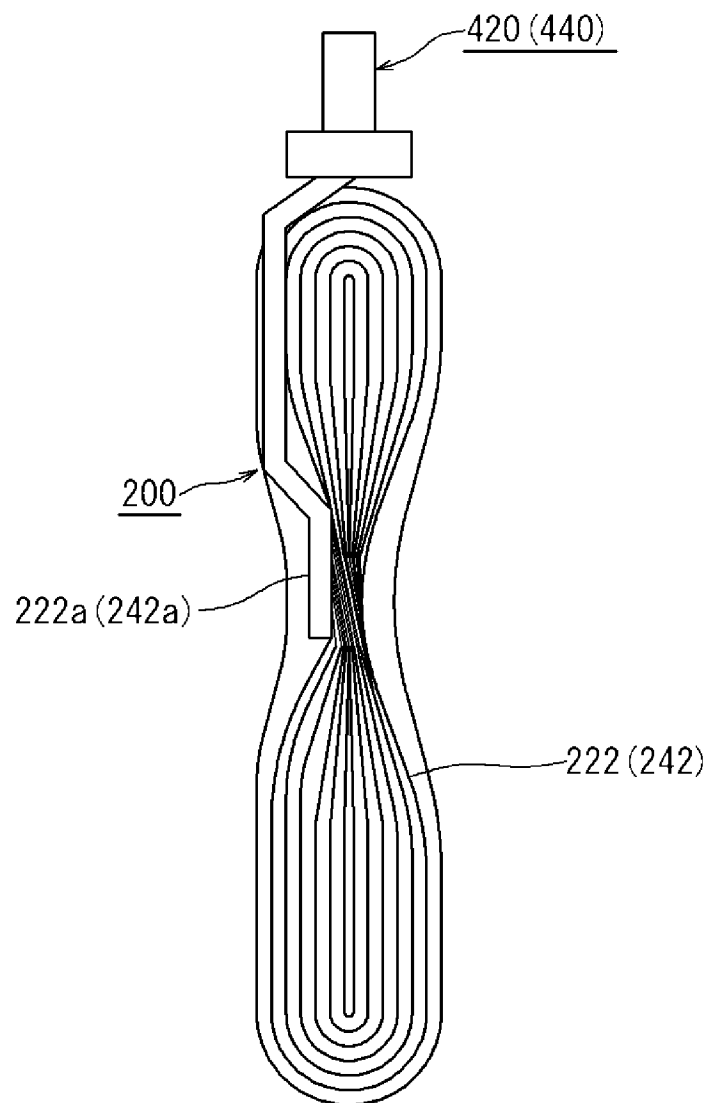
[図3]

FIG. 3



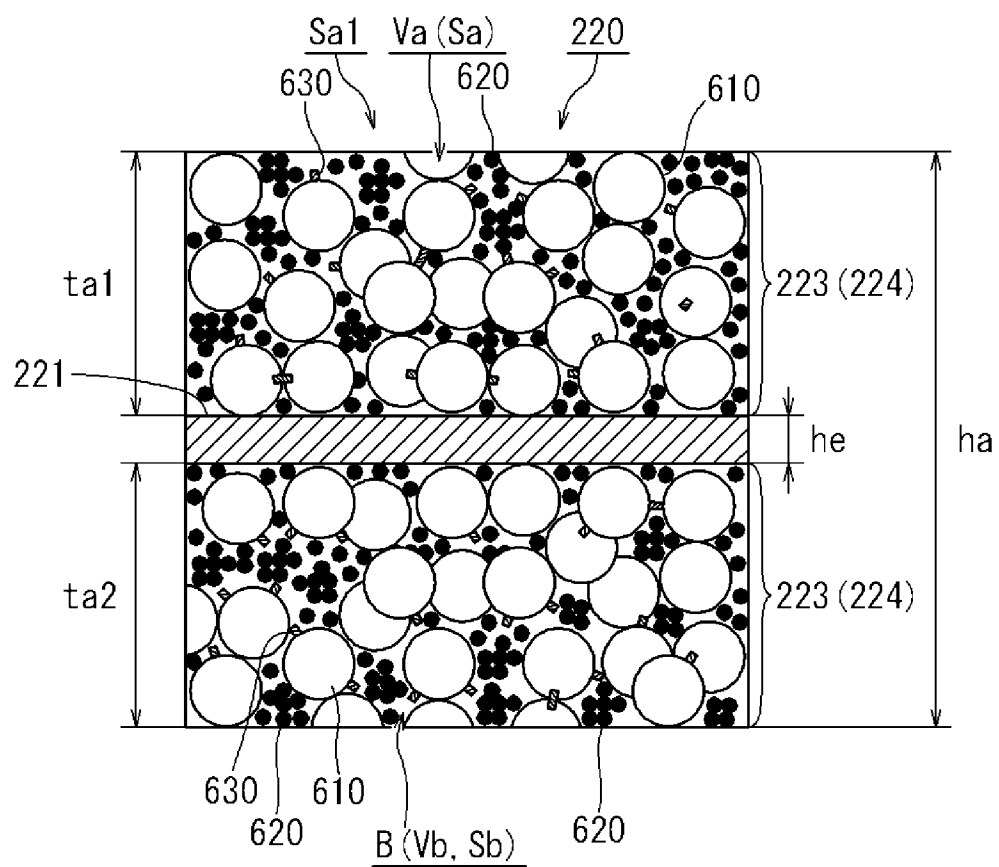
[図4]

FIG. 4



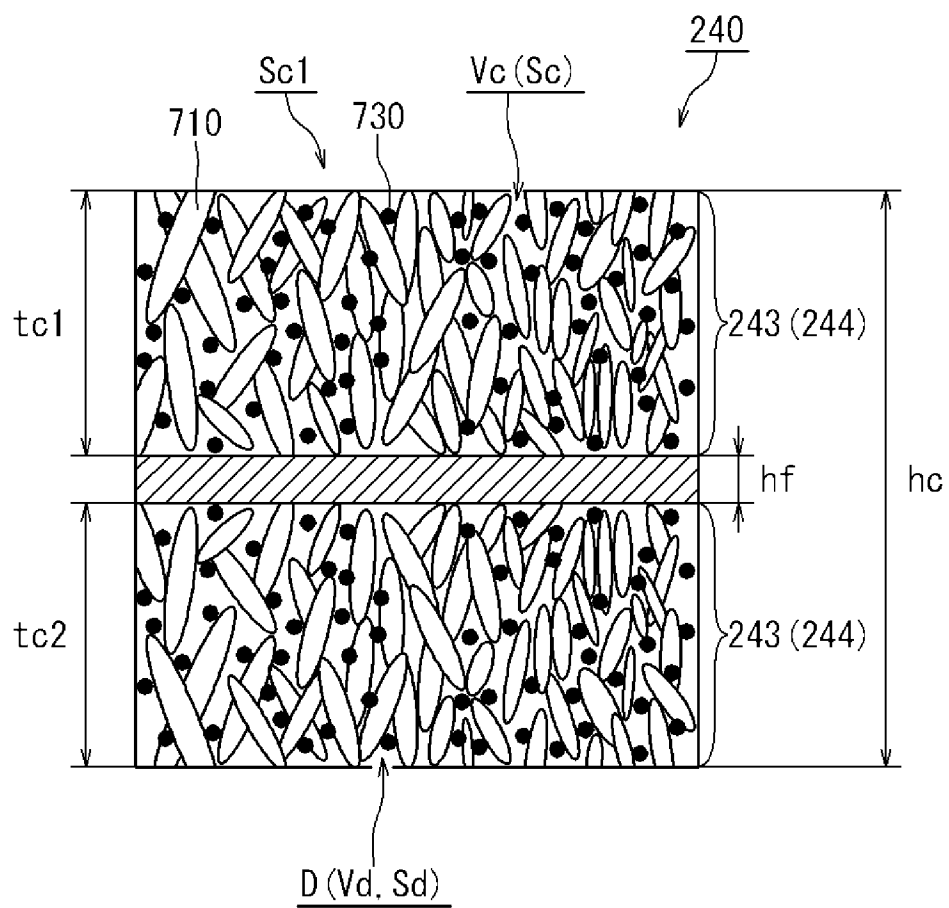
[図5]

FIG. 5



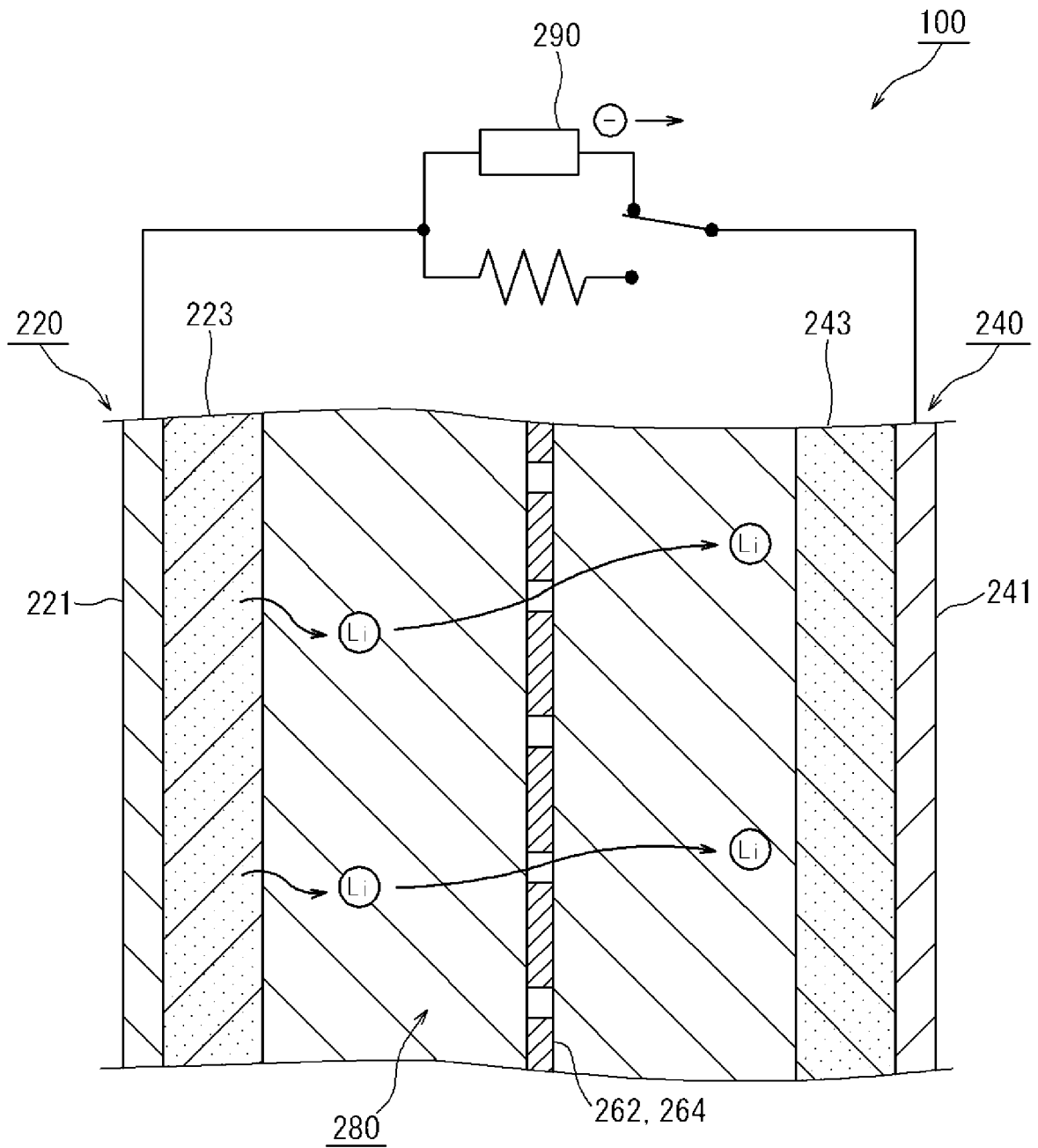
[図6]

FIG. 6



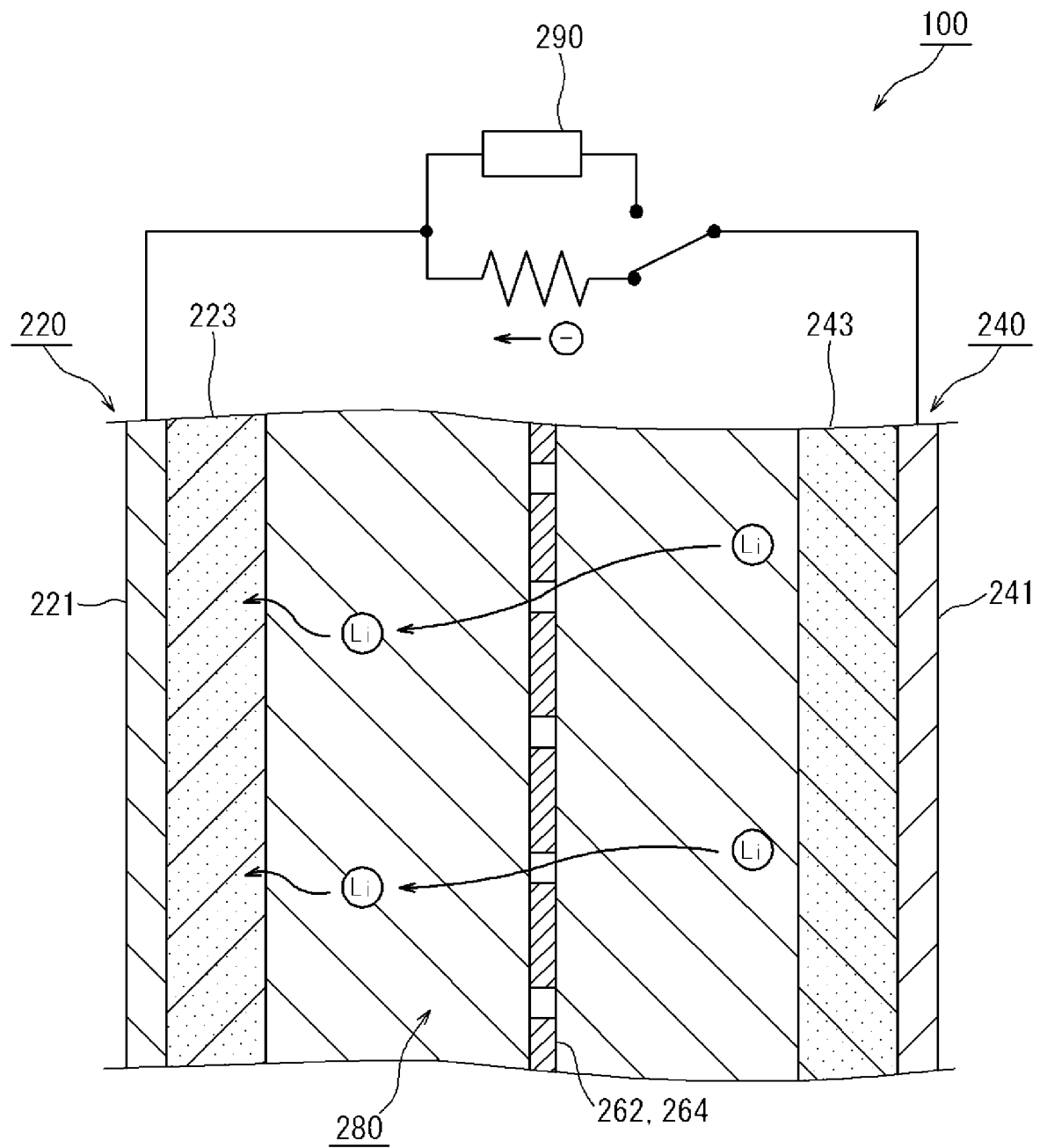
[図7]

FIG. 7



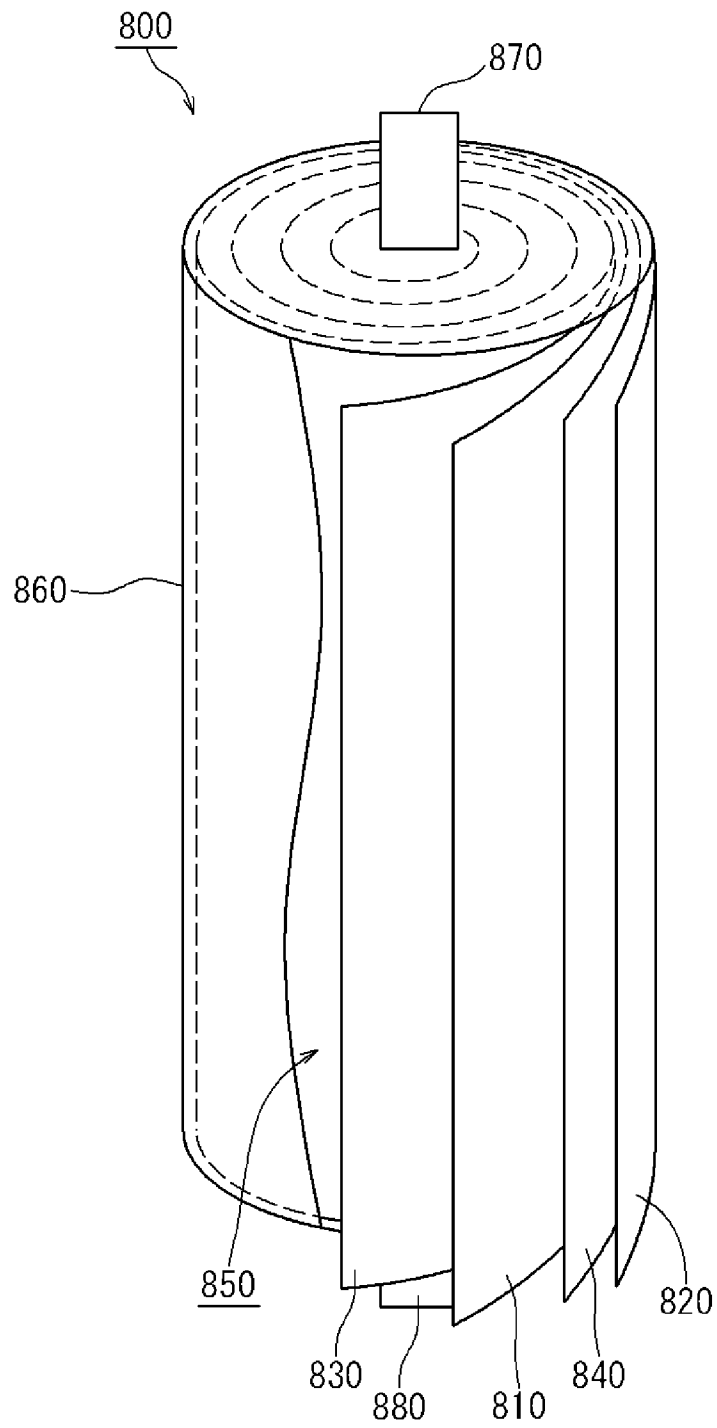
[図8]

FIG. 8



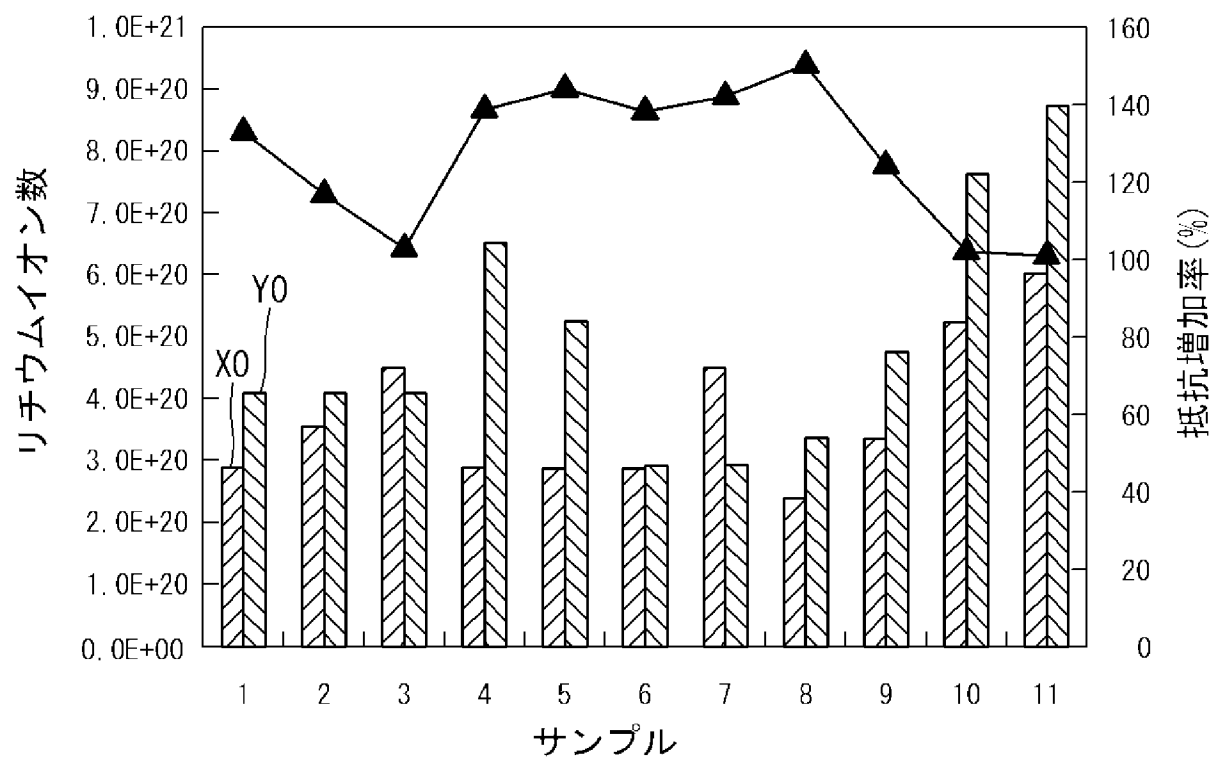
[図9]

FIG. 9



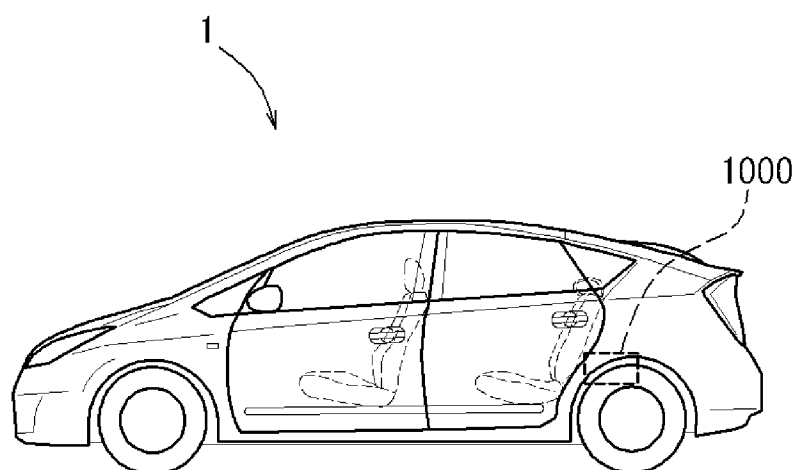
[図10]

FIG. 10



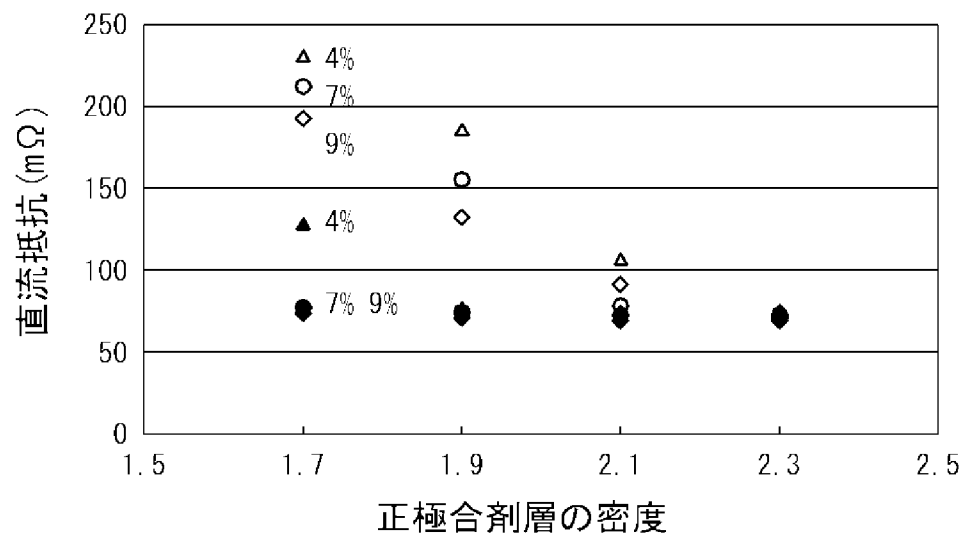
[図11]

FIG. 11



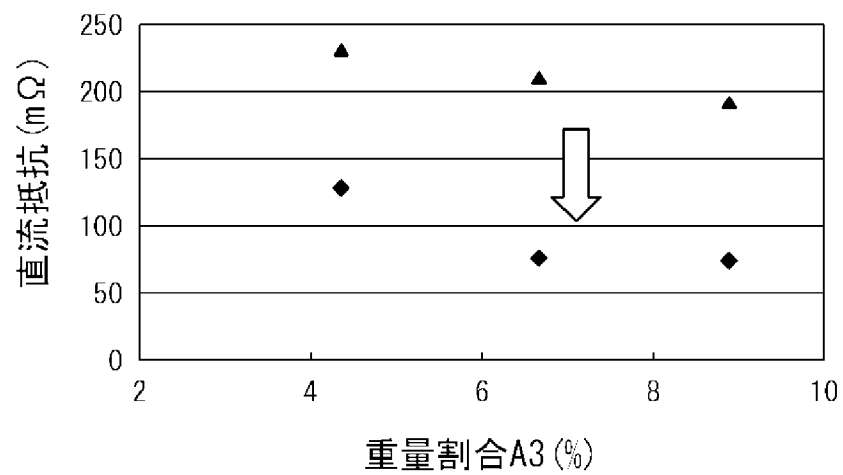
[図12]

FIG. 12



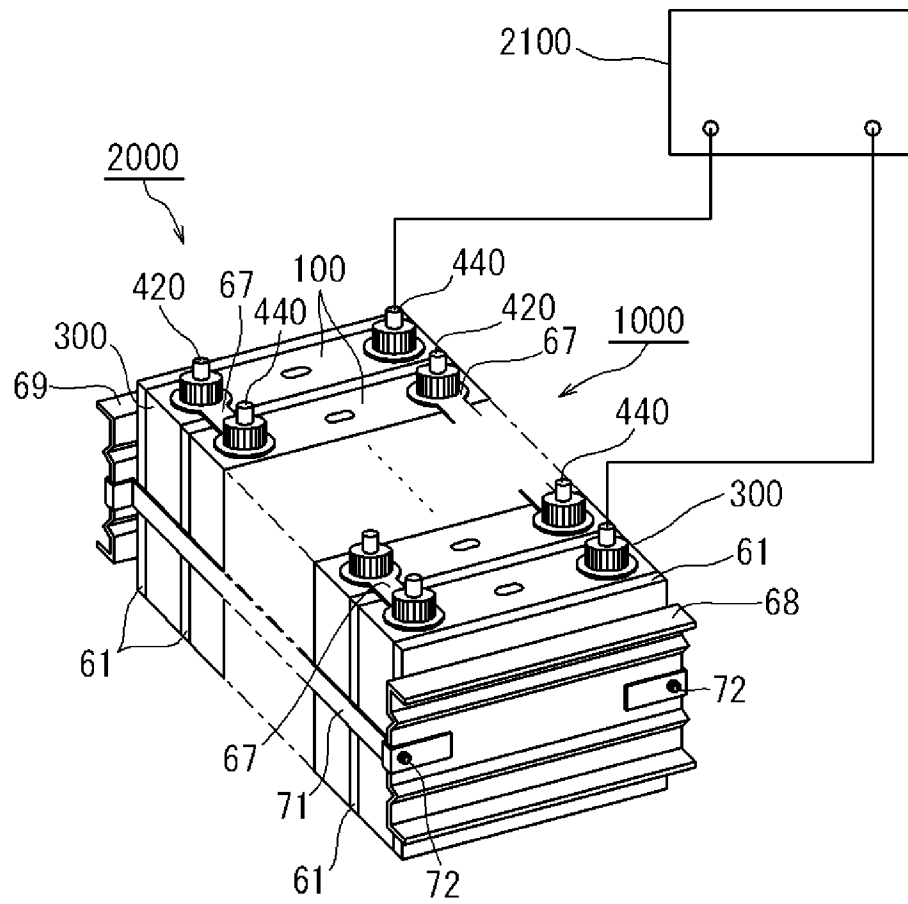
[図13]

FIG. 13



[図14]

FIG. 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-123671 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraphs [0013], [0025] to [0026]; table 1; paragraph [0119] & US 2008/0241701 A1 & US 2010/0297509 A1 & EP 1978587 A1 & EP 2320512 A1 & CN 101276932 A	1-13
A	JP 2007-207535 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraphs [0009] to [0014], [0058] to [0065] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February, 2012 (23.02.12)

Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-158623 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims; paragraphs [0018], [0020] to [0022] (Family: none)	1-13
A	JP 2003-272609 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September 2003 (26.09.2003), claims; paragraphs [0020] to [0028]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-123671 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2009.06.04, 【特許請求の範囲】、【0013】、【0025】-【0026】、【表 1】、【0119】 & US 2008/0241701 A1 & US 2010/0297509 A1 & EP 1978587 A1 & EP 2320512 A1 & CN 101276932 A	1 - 1 3
A	JP 2007-207535 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2007.08.16, 【特許請求の範囲】、【0009】-【0014】、【0058】 -【0065】 (ファミリーなし)	1 - 1 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油 科 壮一

4 X

4 7 6 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-158623 A (新神戸電機株式会社) 2005.06.16, 【特許請求の範囲】, 【0018】, 【0020】－【0022】 (ファミリーなし)	1－13
A	JP 2003-272609 A (三菱化学株式会社) 2003.09.26, 【特許請求の範囲】, 【0020】－【0028】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1－13