

(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2017-10855

(P2017-10855A)

(43) 公開日 平成29年1月12日 (2017.1.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-127046 (P2015-127046)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年6月24日 (2015. 6. 24)		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	100142239
			弁理士 福富 俊輔
		(72) 発明者	高畑 浩二
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム (参考)	5H029 AJ05 AK03 AL01 AL03 AL06
			AL07 AL08 AM03 AM05 AM07
			DJ12 HJ02 HJ12
			最終頁に続く

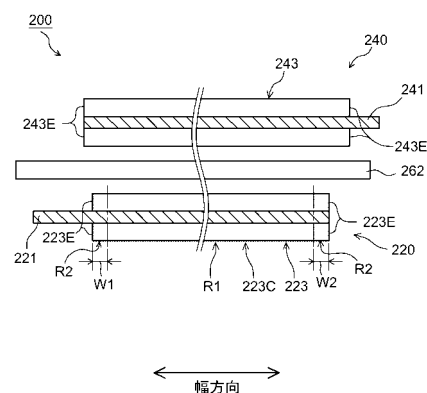
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質層の端部での微量添加元素の溶出が起りにくい二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明により提供される二次電池は、正極活物質を含む正極活物質層223が正極集電体221に保持された構造を有する正極220と負極240とセパレータ262とがそれぞれの幅方向を一致させて重なりあった電極体200を備える。正極活物質層223は、添加元素含有領域R1と非添加元素含有領域R2とを有する。非添加元素含有領域R2は、正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eに少なくとも設けられている。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極活物質層が正極集電体に保持された構造を有する正極と、負極と、セパレータとがそれぞれの幅方向を一致させて重なりあった電極体と、

前記電極体を収容した電池ケースと、

前記電池ケースに注入された電解液と

を備え、

前記正極活物質層は、

一般式 $LiMeO_2$ （ここで Me は少なくとも 1 種の遷移金属元素である。）で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を用いた非添加元素含有領域と、

前記 $LiMeO_2$ の Me サイトの一部を微量添加元素 M で置換した正極活物質を用いた添加元素含有領域と

を有し、

前記非添加元素含有領域は、前記正極活物質層の前記幅方向の両側の端部に少なくとも設けられている、非水電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等の二次電池は、車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末の電源として好ましく用いられている。特に、リチウムイオン二次電池は、軽量で高エネルギー密度が得られることから、車両搭載用の高出力電源あるいは電力貯蔵システムの電源等としての重要性が高まっている。この種の電池の一つとして、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせた電極体を備える電池構造が知られている。正極は、一般的に、正極集電体上に正極活物質を含む正極活物質層が保持された構造を有しており、正極活物質としては、リチウム元素と遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属複合酸化物）が広く用いられている（例えば特許文献 1）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013-152866 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、本発明者は、電池性能を向上すべく、リチウム遷移金属複合酸化物にタングステン（ W ）やモリブデン（ Mo ）等の少量の異種金属元素を添加した正極活物質を用いることを考えている。しかしながら、リチウム遷移金属複合酸化物に少量の微量添加元素を添加した正極活物質を用いた場合、正極活物質層の幅方向両側の端部で微量添加元素が局所的に溶出する事象を見出した。このように微量添加元素が局所的に溶出すると、電池性能（例えば電池容量）が劣化する要因になり得る。そのため、正極活物質層の端部で微量添加元素が局所的に溶出する事象をできる限り少なく抑えたい。本発明は、上記課題を解決することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

ここで提案される非水電解液二次電池は、正極活物質を含む正極活物質層が正極集電体に保持された構造を有する正極と負極とセパレータとがそれぞれの幅方向を一致させて重

50

なりあった電極体と、前記電極体を収容した電池ケースと、前記電池ケースに注入された電解液とを備える。前記正極活物質層は、一般式 LiMeO_2 （ここで Me は少なくとも 1 種の遷移金属元素である。）で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質を用いた非添加元素含有領域と、前記 LiMeO_2 の Me サイトの一部を微量添加元素 M で置換した正極活物質を用いた添加元素含有領域とを有する。そして、前記非添加元素含有領域は、前記正極活物質層の前記幅方向の両側の端部に少なくとも設けられている。かかる構成によれば、正極活物質層の幅方向両側の端部に微量添加元素 M が添加されていないので、当該端部から微量添加元素 M が溶出する事態が生じ難い。そのため、該端部から微量添加元素 M が溶出することに起因して電池性能（例えば電池容量）が劣化する事態が解消される。

10

【図面の簡単な説明】

【0006】

【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 $\text{I I I} - \text{I I I}$ 断面を示す断面図である。

【図4】図4は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池について、捲回電極体の正極シートと負極シートとの積層構造を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

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。ここでは、リチウムイオン二次電池を例に挙げて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、模式的に描いており、必ずしも実物を反映しない。また、各図面は、一例を示すのみであり、各図面は、特に言及されない限りにおいて本発明を限定しない。

20

【0008】

本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充電可能な電池一般をいい、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池などのいわゆる蓄電池を包含する。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体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。以下では、本発明をリチウムイオン二次電池に適用する場合を説明するが、本発明の適用対象を限定する意図ではない。

30

【0009】

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 $\text{I I I} - \text{I I I}$ 断面を示している。

【0010】

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、図1に示すような扁平な角形の電池ケース（即ち外装容器）300に構成されている。リチウムイオン二次電池100は、図2に示すように、扁平形状の捲回電極体200が、図示しない液状電解質（電解液）とともに、電池ケース300に収容されている。

40

【0011】

捲回電極体200は、図2に示すように、長尺なシート状正極（正極シート220）と、該正極シート220と同様の長尺シート状負極（負極シート240）とを計二枚の長尺シート状セパレータ（セパレータ262，264）とを備えている。

【0012】

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、例えば、正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、正極集電体221として、厚さが凡そ $15\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔が用いられている。正極シート220は、正極集電体221の長手方向に直交する幅方向の一方の

50

端部には、正極活物質層 2 2 3 が形成されずに正極集電体 2 2 1 が露出している未塗工部 2 2 2 を設けている。また、他方の端部には実質的に未塗工部 2 2 2 が設けられないように正極活物質層 2 2 3 が形成されている。図示例では、正極活物質層 2 2 3 は、正極集電体 2 2 1 に設定された未塗工部 2 2 2 を除いて、正極集電体 2 2 1 の両面に保持されている。正極活物質層 2 2 3 には、正極活物質や導電材やバインダが含まれている。

【0013】

正極活物質には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物）、 LiNiO_2 （リチウムニッケル複合酸化物）、 LiCoO_2 （リチウムコバルト複合酸化物）等の一般式 LiMeO_2 （Me は、Ni、Co、Mn 等の遷移金属元素の少なくとも一種を含む。）で表される層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物であって、かつ、 LiMeO_2 の Me サイトの一部を微量添加元素 M で置換した正極活物質が好ましく用いられる。

10

【0014】

微量添加元素 M としては、遷移金属元素および典型金属元素（半金属元素も含む。）のうち的一种または二種以上であればよい。例えば、周期表の 1 族（ナトリウム等のアルカリ金属）、2 族（マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属）、3 族（ランタン等の遷移金属）、4 族（チタン、ジルコニウム等の遷移金属）、5 族（ニオブ等の遷移金属）、6 族（クロム、タングステン等の遷移金属）、7 族（チタン、ジルコニウム等の遷移金属）、8 族（鉄等の遷移金属）、9 族（ロジウム等の遷移金属）、10 族（パラジウム、白金等の遷移金属）、11 族（銅等の遷移金属）、12 族（亜鉛等の金属）および 13 族（アルミニウムのような金属）に属するいずれかの金属元素が挙げられる。典型例として、W、Zr、Mo、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Nb および Al が例示される。特に、W を添加元素として含む酸化物であることが好ましい。かかる微量添加元素 M は、 LiMeO_2 の構成遷移金属元素（すなわち Me）の 20 モル% 以下、好ましくは 10 モル% 以下の割合（添加量）で添加され得る。また、微量添加元素 M は、正極活物質の全質量を 100 質量% とした場合に、0.1 質量%～5 質量%（例えば 0.5 質量%～3 質量%、例えば 1 質量%）の割合（添加量）で添加され得る。このように少量の微量添加元素 M を添加した正極活物質を用いることで、正極の導電性が向上し得る。そのため、かかる正極を用いて構築した電池では、優れた出力特性やサイクル特性を実現し得る。

20

30

【0015】

正極活物質層 2 2 3 は、上述した正極活物質の他に、アセチレンブラック（AB）等の導電材や、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンラバー（SBR）等のバインダを含有することができる。正極シート 2 2 0 の厚みは特に制限されないが、例えば 150 μm 以下、好ましくは 130 μm 以下、より好ましくは 110 μm 以下である。このような厚みの薄い正極シート 2 2 0 を用いることで、ここに開示される技術の効果がより良く発揮され得る。正極活物質層 2 2 3 の詳細については後述する。

【0016】

負極シート 2 4 0 は、図 2 に示すように、帯状の負極集電体 2 4 1 と負極活物質層 2 4 3 とを備えている。負極集電体 2 4 1 には、例えば、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 2 4 1 には、厚さが凡そ 10 μm の帯状の銅箔が用いられている。負極シート 2 4 0 は、負極集電体 2 4 1 の長手方向に直交する幅方向の一方の端部には、負極活物質層 2 4 3 が形成されずに負極集電体 2 4 1 が露出している未塗工部 2 4 2 を設けている。また、他方の端部には実質的に未塗工部 2 4 2 が設けられないように負極活物質層 2 4 3 が形成されている。負極活物質層 2 4 3 は、負極集電体 2 4 1 に設定された未塗工部 2 4 2 を除いて、負極集電体 2 4 1 の両面に保持されている。負極活物質層 2 4 3 には、負極活物質や増粘剤やバインダなどが含まれている。

40

【0017】

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物質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。好適例として、グラファイトカーボン、

50

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。また、かかる負極活物質の他に、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、スチレンブタジエンラバー（S B R）等のバインダや、カルボキシメチルセルロース（C M C）等の増粘剤を添加することができる。

【0018】

セパレータ262、264は、図2および図3に示すように、正極シート220と負極シート240とを隔てる部材である。この例では、セパレータ262、264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262、264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243の幅b1は、正極活物質層223の幅a1よりも少し広い。さらにセパレータ262、264の幅c1、c2は、負極活物質層243の幅b1よりも少し広い（ $c1、c2 > b1 > a1$ ）。

【0019】

捲回電極体200は、正極活物質層223と負極活物質層243との間にセパレータ262、264を介在させつつ、正極シート220と負極シート240とを重ね、かつ、捲回した電極体である。この実施形態では、図2および図3に示すように、正極シート220と負極シート240とセパレータ262、264は、それぞれの幅方向を一致させて、正極シート220、セパレータ262、負極シート240、セパレータ264の順で重ねられている。この実施形態では、負極集電体241と正極集電体221とは、集電性を高める目的で、互いの未塗工部242、222が捲回電極体200の幅方向で反対側に突出するように、重ねられている。重ねられたシート材（例えば、正極シート220）は、幅方向に設定された捲回軸W L周りに捲回されている。

【0020】

捲回電極体200は、捲回軸W L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、正極端子420は、正極集電体221の未塗工部222に固定されており、負極端子440は、負極集電体241の未塗工部242に固定されている。

【0021】

電解液（非水電解液）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と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する。上記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等からなる群から選択された一種または二種以上を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0022】

以下、このリチウムイオン二次電池100の正極活物質層223をより詳細に説明する。図4は、捲回電極体200中で重ね合わされた正極シート220とセパレータ262と負極シート240を、幅方向（例えば、正極シート220の幅方向）で切断した断面を模式的に示している。

【0023】

上述したリチウムイオン二次電池100は、図4に示すように、正極活物質を含む正極活物質層223が正極集電体221に保持された構造を有する正極220と、負極240と、セパレータ262とがそれぞれの幅方向を揃えて重なりあった電極体200を備えている。かかる電極体200は、側面視において（すなわち幅方向の両側から見ると）、電極体200の側面200A（図2参照）に正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eが露出している。

【0024】

本発明者は、かかる形態のリチウムイオン二次電池100について、前述したLiMeO₂のMeサイトの一部を微量添加元素Mで置換した正極活物質（すなわち微量添加元素Mを添加した正極活物質）を用いた場合に、正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eで微量添加元素Mが溶出する事象を見出した。正極活物質層223の端部223Eで微量添加元素Mが溶出する理由を明らかにする必要はないが、例えば以下のことが考えられる。すなわち、電極体200の幅方向の両端には、気体（例えば酸素）が存在する。そのため、電極体200の幅方向の両端は気体と接しており、その気体が充電時に負極活物質層243の幅方向両側の端部243Eからリチウムイオンを引き抜いてしまう。そのため、負極活物質層243の端部243Eでは、充電時に電位が局所的に上昇する場合がある。この場合、負極活物質層243の端部243Eに近い、正極活物質層223の端部223Eにおいても、電圧を保とうとして、電位が局所的に上昇する可能性があると考えられる。このように、正極活物質層223の端部223Eの電位が局所的に上昇すると、正極活物質に含まれる微量添加元素Mの溶出を招く要因になり得る。

10

【0025】

以上のような知見から、本発明者は、微量添加元素Mが溶出しやすい正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eでは、微量添加元素Mを添加していない正極活物質を用い、かつ、それ以外の部分では微量添加元素Mを添加した正極活物質を用いることとした。すなわち、ここで開示される正極活物質層223は、図4に示すように、添加元素含有領域R1と非添加元素含有領域R2とを有している。

20

【0026】

添加元素含有領域R1は、正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eを除いた中間部223Cに設けられている。添加元素含有領域R1においては、正極活物質には、LiMeO₂のMeサイトの一部を微量添加元素Mで置換したものが用いられている。このようにMeサイトの一部を微量添加元素Mで置換した正極活物質を用いることで、正極の導電性が向上し得る。そのため、かかる正極を用いて構築した電池では、優れた出力特性やサイクル特性を実現し得る。

【0027】

非添加元素含有領域R2は、正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eに設けられている。非添加元素含有領域R2においては、正極活物質には、LiMeO₂が用いられている。つまり、正極活物質層223は、幅方向両側の端部223Eには微量添加元素Mが添加されておらず、それ以外の領域には微量添加元素Mが添加されている。

30

【0028】

ここで開示されるリチウムイオン二次電池100では、正極活物質層223は、幅方向両側の端部223Eに、微量添加元素Mが添加されていない非添加元素含有領域R2を有する。このため、充電時に、正極活物質層223の幅方向両側の端部223Eで電位が局所的に上昇した場合でも、当該端部223Eから微量添加元素Mが溶出する事態が生じ難い。そのため、当該端部223Eから微量添加元素Mが溶出することに起因して、電池性能（例えば電池容量）が劣化する事象が緩和される。

【0029】

ここで開示される正極活物質層223としては、図4に示すように、幅方向に沿う正極活物質層223の全幅を100%とした場合に、非添加元素含有領域R2の幅の合計（W1+W2）の比率が、概ね3%以上（さらには3.8%以上、特には4%以上）であることが好ましい。このような幅の比率で非添加元素含有領域R2を設けることで、微量添加元素Mの溶出をより効果的に回避できる。一方、上記幅（W1+W2）の比率が大きすぎると、微量添加元素Mを添加した正極活物質の割合が相対的に減るため、正極活物質に微量添加元素Mを添加したことによる電池性能向上効果（例えば電子伝導性向上効果）が不十分になり得る。微量添加元素Mの添加による性能向上の点からは、上記幅（W1+W2）の比率は、好ましくは10%以下であり、より好ましくは7.8%以下であり、特に好ましくは6%以下である。例えば、上記幅（W1+W2）の比率が3.8%～7.8%の

40

50

正極活物質層 2 2 3 が、微量添加元素 M の添加による性能向上と微量添加元素 M の溶出抑制とを両立するという観点から適当である。

【0030】

正極活物質層 2 2 3 は、添加元素含有領域 R 1 と非添加元素含有領域 R 2 とで、異なる合剤（ペースト状正極活物質層形成用組成物）を基に形成するとよい。例えば、添加元素含有領域 R 1 を形成するための第 1 合剤と、非添加元素含有領域 R 2 を形成するための第 2 合剤とを用意するとよい。この実施形態では、第 2 合剤には、 LiMeO_2 で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質が含まれる。一方、第 1 合剤には、 LiMeO_2 の Me サイトの一部を微量添加元素 M で置換した正極活物質が含まれる。第 1 合剤を正極集電体 2 2 1 の添加元素含有領域 R 1 が形成される部分に塗布して乾燥することにより、正極集電体 2 2 1 の表面に正極活物質層 2 2 3 の一部分を形成する。この一部分が正極活物質層 2 2 3 の添加元素含有領域 R 1 となる。また、第 2 合剤を正極集電体 2 2 1 の長手方向の残りの部分に帯状に塗布して乾燥することにより、正極集電体 2 2 1 の表面に正極活物質層 2 2 3 の残りの部分を形成するとよい。この残りの部分が正極活物質層 2 2 3 の非添加元素含有領域 R 2 となる。

【0031】

《試験例 1》

本発明者は、かかる正極シート 2 2 0 の作用効果を評価するべく試験をした。かかる試験で用いられたリチウムイオン二次電池では、図 1 ～図 4 に示すように、正極集電体 2 2 1 の両面に正極活物質層 2 2 3 が形成された正極シート 2 2 0 と、負極集電体 2 4 1 の両面に負極活物質層 2 4 3 が形成された負極シート 2 4 0 とを備えている。正極活物質層 2 2 3 の幅方向両側の端部 2 2 3 E には、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた非添加元素含有領域 R 2 が設けられている。一方、当該端部 2 2 3 E を除いた正極活物質層 2 2 3 の中間部 2 2 3 C には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の遷移金属元素（NiCoMn）サイトの一部をタングステン（W）で置換した W 添加の正極活物質を用いた添加元素含有領域 R 1 が設けられている。添加元素含有領域 R 1 における正極活物質中の W の添加量は、正極活物質の全質量に対して 1 質量% の割合とした。

【0032】

正極活物質層 2 2 3 を形成する際の合剤は、正極活物質と、導電材としてアセチレンブラック（AB）と、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを 90：8：2 の質量割合にて N-メチルピロリドン（NMP）中で混合したものをを用いた。

【0033】

ここでは、正極活物質層 2 2 3 は、添加元素含有領域 R 1 と、非添加元素含有領域 R 2 とで、異なる合剤を基に形成した。すなわち、添加元素含有領域 R 1 を形成するための第 1 合剤と、非添加元素含有領域 R 2 を形成するための第 2 合剤とを用意した。第 1 合剤には前述した W 添加の正極活物質が含まれ、第 2 合剤には前述した W 未添加の正極活物質が含まれる。第 1 合剤を正極集電体 2 2 1 としてのアルミニウム箔の両面の添加元素含有領域 R 1 が形成される部分に塗布して乾燥することにより、正極集電体 2 2 1 の両面に正極活物質層 2 2 3 の一部分を形成した。また、第 2 合剤を正極集電体 2 2 1 の長手方向の残りの部分に帯状に塗布して乾燥することにより、正極集電体 2 2 1 の表面に正極活物質層 2 2 3 の残りの部分を形成した。

【0034】

《サンプル 1 ～ 5》

ここでは、正極活物質層 2 2 3 の全幅を 100% とした場合に、正極活物質層 2 2 3 の非添加元素含有領域 R 2 の幅の合計（W1+W2）の比率が異なる 5 つのサンプルを用意した（図 4 参照）。サンプル 1 ～ 5 は、かかる幅（W1+W2）の比率を除き、同じ構成にした。

【0035】

《負極シート》

負極シート 240 は次のようにして作製した。負極活物質としての黒鉛粉末とバインダとしてスチレンブタジエン共重合体（SBR）と増粘剤としてカルボキシメチルセルロースとを 98：1：1 の質量割合にて水中で混合して負極合剤を調製し、これを長尺シート状の銅箔（負極集電体）の両面に帯状に塗布して乾燥することにより、負極集電体 241 の両面に負極活物質層 243 が設けられた負極シート 240 を作製した。

【0036】

《リチウムイオン二次電池》

上記正極シート 220 及び負極シート 240 を 2 枚のセパレータ 262、264 を介して捲回することによって捲回体を作製し、この捲回体を横方向から押し潰すことによって扁平状の捲回電極体 200 を作製した。このようにして得られた捲回電極体 200 を非水電解質（非水電解液）とともに電池ケース（ここでは角型を使用した。）300 に収容し、電池ケース 300 の開口部を気密に封口した。ここでは、セパレータ 262、264 には、ポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP）の 3 層構造からなる多孔質膜を使用した。また、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比率において、3：4：3 で配合し、LiPF₆ を 1 mol/L 溶解させた電解液を使用した。

【0037】

《初期容量の測定》

各サンプル 1～5 で得られた試験用リチウムイオン二次電池のそれぞれを、25℃の温度条件にて、電流値 1 C で電圧 4.1 V まで充電した。5 分間の休止後、かかる充電後の電池を、25℃において、電流値 1 C で電圧 3.0 V まで放電した。そして、5 分間の休止後、電流値 1 C で電圧 4.1 V まで充電し、その後、定電圧方式で電流値が 0.1 C に減少するまで充電した。かかる充電後の電池を、25℃において、電流値 1 C で電圧 3.0 V まで放電し、その後、定電圧方式で電流値が 0.1 C に減少するまで放電した。このときの放電容量を初期容量（定格容量）とした。

【0038】

《25℃パルスサイクル後容量維持率》

各サンプルの試験用リチウムイオン二次電池のそれぞれに対し、初期容量の凡そ 50% の充電状態（SOC 50%）に調整した後、25℃の温度条件下において、20℃で 100 秒間の CC 放電と 20℃で 100 秒間の CC 充電とを行う充放電サイクルを 1000 回連続して繰り返した。そして、25℃パルスサイクル後の電池容量を、初期容量と同じ条件で測定し、 $[(25℃パルスサイクル後の電池容量) / (初期容量)] \times 100 (\%)$ から、25℃パルスサイクル後容量維持率を求めた。

【0039】

《各サンプルの評価》

各サンプルについて、上記試験の結果を表 1 に示す。

【0040】

【表 1】

表 1

	幅(W1+W2)の比率 (%)	25℃容量維持率 (%)
サンプル1	0	96.8
サンプル2	3.9	99.4
サンプル3	4.9	99.6
サンプル4	7.8	99.2
サンプル5	9.7	97.3

【0041】

表 1 に示すように、サンプル 1 では、正極活物質層 223 の全域で W 添加の正極活物質が用いられている（すなわち非添加元素含有領域 R2 なし）。かかるサンプル 1 では、25℃容量維持率は 96.8% であった。これに対して、サンプル 2～5 では、正極活物質

層 2 2 3 の中間部 2 2 3 C に W 添加の正極活物質が用いられ、正極活物質層 2 2 3 の幅方向両側の端部 2 2 3 E に W 未添加の正極活物質が用いられている。これらのサンプル 2 ～ 5 については、サイクル後容量維持率が 97.3% 以上となり、サンプル 1 に比べて極めて高い耐久性能を示した。この結果から、正極活物質層 2 2 3 の中間部 2 2 3 C に W 添加の正極活物質が用い、かつ、正極活物質層 2 2 3 の幅方向両側の端部 2 2 3 E に W 未添加の正極活物質を用いることによって、25℃パルスサイクル後容量維持率が向上することが確かめられた。

【0042】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

10

【0043】

ここで開示される技術の好適な適用対象は、上述した捲回タイプの電極体に限定されない。例えば、正極集電体 2 2 1 と負極集電体 2 4 1 とがそれぞれ長方形のシート材であり、正極集電体 2 2 1 と負極集電体 2 4 1 とが、それぞれの幅方向（例えば長手方向）を揃え、かつ、正極活物質層 2 2 3 と負極活物質層 2 4 3 とが、セパレータを介在させた状態で互いに対向するように交互に積層された積層電極体であってもよい。このような場合でも上述した効果を得ることができる。この場合、非添加元素含有領域 R 2 は、正極活物質層 2 2 3 の長手方向（幅方向）両側の端部のみならず、短手方向両側の端部に設けてもよい。このように、正極活物質層 2 2 3 のすべての開放端部（すなわち積層電極体の側面に露出した端部）で微量添加元素が添加されていない構成とすることで、微量添加元素の溶出をより良く回避し得る。なお、正極集電体 2 2 1 および負極集電体 2 4 1 の形状は長方形に限定されず、四辺が等しい長さを有する正形状を採用してもよい。この場合、上記長手方向は、何れか一辺に沿った方向として解される。

20

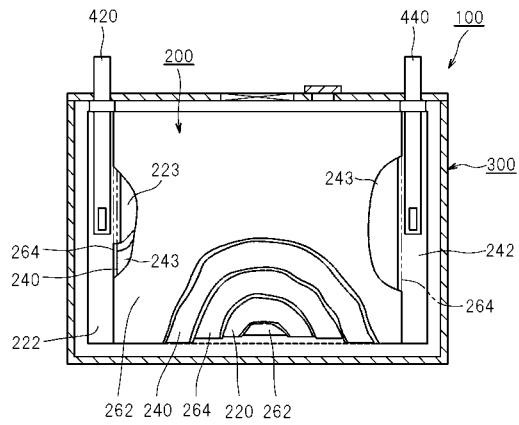
【符号の説明】

【0044】

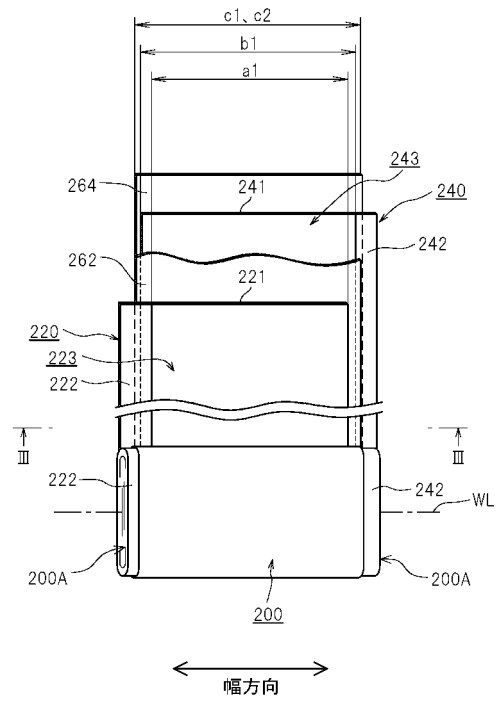
100 リチウムイオン二次電池
200 捲回電極体
220 正極シート
221 正極集電体
223 正極活物質層
223C 正極活物質層の中間部
223E 正極活物質層の幅方向両側の端部
240 負極シート
262, 264 セパレータ
R1 添加元素含有領域
R2 非添加元素含有領域

30

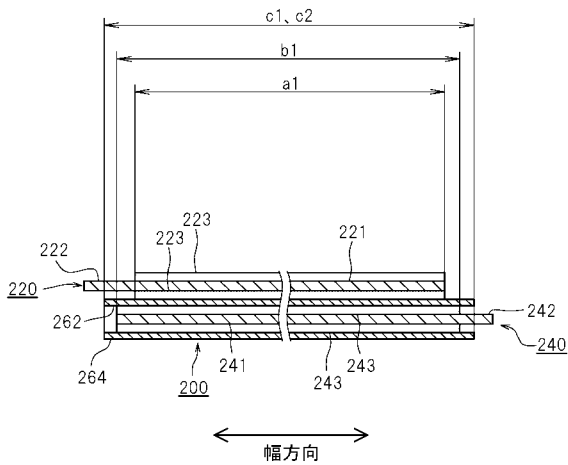
【図 1】



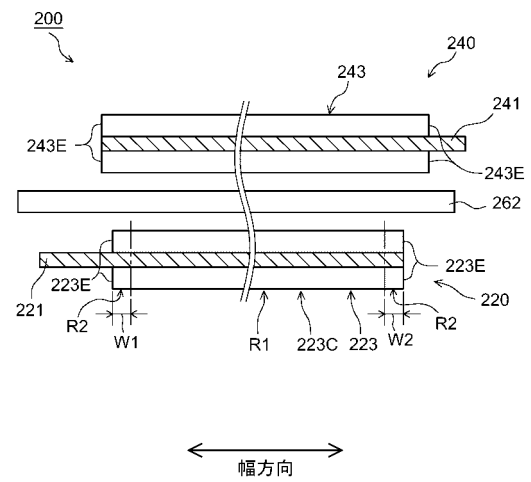
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA14 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB01 CB03 CB07
CB08 CB09 FA08 HA02 HA12