

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極体と非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記電極体は、長尺状の正極集電体上に該集電体の長手方向に沿って所定の幅の正極活物質層が形成されている長尺状の正極と、長尺状の負極集電体上に該集電体の長手方向に沿って前記正極活物質層を超える幅の負極活物質層が形成されている長尺状の負極と、が積層され捲回されてなる捲回電極体であり、

ここで、前記正極活物質層および／または前記負極活物質層の空隙率（体積％）は、捲回軸方向の中心を含む中央領域と前記捲回軸方向の両端部を含む一対の端部領域とで異なり、前記端部領域の空隙率 V_1 が前記中央領域の空隙率 V_2 よりも大きいことを特徴とする、非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記中央領域の空隙率 V_2 と前記端部領域の空隙率 V_1 の差（ $V_1 - V_2$ ）が、少なくとも 10 体積％である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記正極活物質層および／または前記負極活物質層において、前記中央領域よりも空隙率が大きいことで特徴づけられる前記端部領域は、前記捲回軸方向における一の端部から他の一の端部までの幅全長を 100％としたときに、それぞれの前記端部から 5％以内の幅で形成されている、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 4】

前記中央領域よりも空隙率が大きいことで特徴づけられる前記端部領域は、前記正極活物質層および前記負極活物質層の両方に形成されている、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池を駆動用電源として備える車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。詳しくは、捲回電極体を備えた非水電解質二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等の非水電解質二次電池は、近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や車両駆動用電源として用いられている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両の駆動用高出力電源として好ましく用いられている。

【0003】

この種の電池のなかには、長尺状の正極と長尺状の負極とを重ね合わせて捲回した捲回型の電極体を備えるものがある。これに関する従来技術として、特許文献 1 が挙げられる。特許文献 1 には、負極活物質層の捲回軸方向の幅が対向する正極活物質層の幅よりも広い捲回電極体が開示されている。かかる構造とすることで、負極活物質層の正極活物質層非対向部に電荷担体（例えばリチウムイオン二次電池ではリチウムイオン）を吸蔵させることができ、負極上で金属（例えばリチウム）が析出することを効果的に抑制し得る。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 084346 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 188037 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 211956 号公報

50

【特許文献4】特開2007-329077号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記構成の捲回電極体では、充電時に正極活物質層の端部から負極活物質層の端部へと電荷担体が拡散する。この際、正極活物質層の端部では電荷担体の放出量が中央部分よりも多くなり、相対的に電位が高くなり易い。したがって、本発明者らの検討によれば、このような電池を例えば充電深度（SOC：State of Charge）の高い状態や高温状態（例えば50～85）で長く保持した場合に、正極活物質（典型的にはリチウム遷移金属複合酸化物）に含まれる金属元素が徐々に非水電解質中に溶出することがある。かかる金属元素の溶出は、正極活物質の結晶構造の変化（劣化）や負極（典型的には、正極活物質層と対向しない負極活物質層の端部）における金属析出につながり得、当該金属の析出部位において微小な短絡が発生したり、あるいは電池電圧や電池容量が低下したりすることがあり得る。

10

【0006】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、負極活物質層の捲回軸方向の幅が対向する正極活物質層の幅よりも広い捲回電極体を備えた非水電解質二次電池であって、より一層優れたサイクル特性や耐久性（特に高温保存特性）を発揮し得る非水電解質二次電池を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、正極活物質層の端部の電位上昇を抑制すべく鋭意検討を重ね、上記課題を解決し得る手段を見出し、本発明を完成させた。本発明により提供される非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）は、電極体と非水電解質とを備える。上記電極体は、長尺状の正極集電体上に該集電体の長手方向に沿って所定の幅の正極活物質層が形成されている長尺状の正極と、長尺状の負極集電体上に該集電体の長手方向に沿って上記正極活物質層を超える幅の負極活物質層が形成されている長尺状の負極と、が積層され捲回されてなる捲回電極体である。そして、上記正極活物質層および/または上記負極活物質層の空隙率（体積％）は、捲回軸方向の中心を含む中央領域と捲回軸方向の端部を含む端部領域とで異なっており、上記端部領域の空隙率 V_1 が上記中央領域の空隙率 V_2 よりも大きい。

30

【0008】

正極活物質層および/または負極活物質層の空隙率（体積％）を、端部領域＞中央領域とすることで、電荷担体が活物質層内の中央領域から端部領域へと拡散し易くなる。このため、電極端部（端面を含む）の過度な電位上昇を緩和することができる。したがって、例えばSOCが高い状態および/または高温状態が長く続いた場合であっても、正極活物質からの金属元素の溶出を好適に抑制することができ、耐久性（例えば高温サイクル特性）やサイクル特性に優れた電池を実現することができる。

【0009】

上記「空隙率」は、一般的な水銀ポロシメータの測定によって得られた全細孔容積（ cm^3 ）を活物質層の見かけの体積（ cm^3 ）で除して100を掛けることによって求めることができる。見かけの体積は、平面視での面積（ cm^2 ）と厚み（ cm ）との積によって算出することができる。また、本明細書において「非水電解質二次電池」とは、非水電解質（典型的には、非水溶媒中に支持塩を含む非水電解液）を備えた電池をいう。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の移動により充放電が実現される二次電池をいう。

40

【0010】

なお、これに関連する技術として、特許文献2が挙げられる。特許文献2には、正極活物質層から負極活物質層端部へのリチウムイオンの移動を制限する技術が記載されている

50

。しかしながら、特許文献 2 は、セパレータに係る技術であり、本発明に関して何ら開示も示唆もされていない。また、特許文献 3, 4 には、活物質層の電解液の保持性を向上させるために、中央領域の空隙率を端部領域よりも大きくする技術が開示されている。このように、特許文献 3, 4 には本発明のような課題の意識はなく、また本発明とはその構成がむしろ正反対である。

【0011】

ここで開示される好適な一態様では、上記中央領域の空隙率 V_2 と上記端部領域の空隙率 V_1 の差 ($V_1 - V_2$) が少なくとも 10 体積%である。また、好適な他の一態様では、上記中央領域よりも空隙率が大きいことで特徴づけられる上記端部領域が、上記正極活物質層および上記負極活物質層の両方に形成されている。これにより電極端部における電位の上昇をより一層好適に緩和することができ、内部短絡等の不具合や電池容量の低下等の不具合をさらに抑制することができる。したがって、本願発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

10

【0012】

ここで開示される好適な一態様では、上記正極活物質層および/または上記負極活物質層において、上記中央領域よりも空隙率が大きいことで特徴づけられる上記端部領域が、上記捲回軸方向における一の端部から他の一の端部までの幅全長を 100%としたときに、それぞれの上記端部から 5%以内の幅で形成されている。相対的に空隙率の高い端部領域の幅を端部から 5%以内とすることで、エネルギー密度を高く維持することができる。したがって、エネルギー密度と耐久性とをより高いレベルで両立することができる。このため、例えば高温環境等の厳しい条件下においても、高いエネルギー密度を長期に渡り安定して発揮可能な非水電解質二次電池を実現することができる。

20

【0013】

上述の通り、ここで開示される非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）は、内部短絡等の不具合の発生が抑制され、優れた電池特性を発揮し得る。例えば、エネルギー密度が高く、厳しい環境下（例えば高温環境下）で使用を繰り返しても、長期に渡り優れた耐久性（特に高温保存特性）を発揮し得る。したがって、かかる特徴を活かして、例えば車両の動力源（駆動電源）として好適に利用し得る。このため、ここで開示される他の側面として上記非水電解質二次電池を備えた車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

30

【0014】

【図 1】一実施形態に係る非水電解質二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図 2】図 1 の非水電解質二次電池の II-II 線縦断面図である。

【図 3】一実施形態に係る捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図 4】図 3 の捲回電極体の IV-IV 線断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を説明する。本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

40

【0016】

以下では本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の概略構成として、扁平に捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解質とを扁平な直方体形状（箱型）の容器に収容した形態の非水電解質二次電池を例として、本発明を詳細に説明する。なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚み等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

【0017】

図 1 は、一実施形態に係る非水電解質二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。図

50

2 は、図 1 の非水電解質二次電池のII-II線縦断面図である。図 1 および図 2 に模式的に示すように、本実施形態に係る非水電解質二次電池 100 は、扁平な直方体形状の電池ケース 50 と、該電池ケース内に収容される捲回電極体 80 とを備えている。該電池ケース内には、長尺状の正極シート 10 と長尺状の負極シート 20 とが長尺状のセパレータシート 40 を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80 と、図示しない非水電解質（典型的には非水電解液）とが収容されている。

かかる構成の非水電解質二次電池 100 は、例えば、先ず電池ケース 50 の開口部から電極体 80 を内部に収容し、該ケースの開口部に蓋体 54 を取り付けた後、蓋体 54 に設けられた図示しない注入孔から非水電解質を注入し、次いでかかる注入孔を塞ぐことによって構築することができる。

【0018】

電池ケース 50

電池ケース 50 は、上端が開放された扁平な直方体状の電池ケース本体 52 と、その開口部を塞ぐ蓋体 54 とを備えている。電池ケース 50 の上面（すなわち蓋体 54）には、電池ケース内部で発生したガスをケースの外部に排出するための安全弁 55 が備えられている。蓋体 54 にはまた、捲回電極体 80 の正極 10 と電氣的に接続する正極端子 70 および捲回電極体 80 の負極 20 と電氣的に接続する負極端子 72 が設けられている。

電池ケース 50 の材質としては、例えば、アルミニウム、スチール等の金属材料；ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂材料；が挙げられる。なかでも放熱性向上やエネルギー密度を高める目的から比較的軽量の金属（例えばアルミニウムやアルミニウム合金）を好ましく採用し得る。また、該ケースの形状（容器の外形）は、例えば円形（円筒形、コイン形、ボタン形）、六面体形（直方体形、立方体形）、袋体形、およびそれらを加工し変形させた形状等であり得る。

【0019】

捲回電極体 80

図 3 は、一実施形態に係る捲回電極体の構成を示す模式図である。図 4 は、図 3 の捲回電極体のIV-IV線断面図である。図 3 および図 4 に示すように、本実施形態に係る捲回電極体 80 は、長尺シート状の正極（正極シート）10 と、長尺シート状の負極（負極シート）20 とを備えている。正極シート 10 は、長尺状の正極集電体 12 とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された正極活物質層 14 とを備えている。負極シート 20 は、長尺状の負極集電体 22 とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された負極活物質層 24 とを備えている。また、正極活物質層 14 と負極活物質層 24 との間には、両者の直接接触を防ぐ絶縁層が配置されている。ここに示す例では、上記絶縁層として 2 枚の長尺シート状のセパレータ 40 を使用している。

このような捲回電極体 80 は、例えば、正極シート 10、セパレータシート 40、負極シート 20、セパレータシート 40 の順に重ね合わせた積層体を長手方向に捲回し、得られた捲回体を側面方向から押圧して拉げさせることによって扁平形状に成形することで作製し得る。

【0020】

捲回電極体 80 の捲回軸方向の一の端部から他の一の端部に向かう方向として規定される幅方向において、その中央部分には、正極集電体 12 の表面に形成された正極活物質層 14 と負極集電体 22 の表面に形成された負極活物質層 24 とが重なり合って密に積層された捲回コア部分が形成されている。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部では、正極シート 10 の正極活物質層非形成部 16 および負極シート 20 の負極活物質層非形成部 26 が、それぞれ捲回コア部分から外方にはみ出ている。そして、正極側はみ出し部分 16 には正極集電板が、負極側はみ出し部分 26 には負極集電板が付設され、正極端子 70（図 2）および上記負極端子 72（図 2）とそれぞれ電氣的に接続されている。

【0021】

負極活物質層 24 の幅 L_a は正極活物質層 14 の幅 L_c よりも広くなるように構成（形

10

20

30

40

50

成)されている。このため、正極シート10と負極シート20とを重ねあわせたときに、負極活物質層24は、正極活物質層14に対向する部位と正極活物質層14に対向しない非対向部位 A_{1N_F} とを有する。かかる非対向部位 A_{1N_F} に電荷担体が吸蔵されることにより、負極上における金属析出を効果的に抑制することができる。しかしながら、非対向部位 A_{1N_F} があまりに広い場合は、不可逆容量が増大し、サイクル特性や保存特性が低下することがあり得る。このため、 L_a と L_c との差は20mm以下(例えば10mm以下)であることが好ましく、 L_a の左右両端が L_c からそれぞれ凡そ1mm~5mm(例えば1mm~3mm)突出していることが特に好ましい。すなわち、負極活物質層24の非対向部 A_{1N_F} が、正極活物質層14の幅方向の左右両端にそれぞれ凡そ1mm~5mm設けられていることが好ましい。換言すれば、正極活物質層14と負極活物質層24との位相差は1mm~5mm(例えば1mm~3mm)とすることが好ましい。

10

【0022】

また、正極活物質層14および/または負極活物質層24は、捲回軸方向の端部Eを含む端部領域と捲回軸方向の中心を含む中央領域とから構成されている。ここに示す形態では、正極活物質層14および負極活物質層24のいずれもが、それぞれ端部領域と中央領域とを有している。そして、この端部領域と中央領域とではそれぞれ空隙率(体積%)が異なるが、この点については後述する。また、セパレータ40の幅は、負極活物質層24の幅 L_a よりも広くなるように構成(形成)されている。

以下、各構成部材について順に説明する。

20

【0023】

正極シート10

正極シート10は、正極集電体12と、該集電体の片面または両面(ここでは両面)に長手方向に沿って形成された正極活物質層14であって少なくとも正極活物質を含む正極活物質層14とを備えている。正極集電体12には、導電性の良好な金属(例えばアルミニウム、ニッケル、チタン等)からなる導電性部材を好適に採用し得る。

【0024】

<正極活物質層14>

正極活物質層14は、少なくとも正極活物質を含んでいる。正極活物質としては、非水電解質二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の1種または2種以上を特に限定なく採用し得る。好適例として、層状系、スピネル系等のリチウム複合金属酸化物(例えば、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、 $LiCrMnO_4$ 、 $LiFePO_4$ 等)が挙げられる。なかでも、熱安定性や理論エネルギー密度の観点から、構成元素として Li 、 Ni 、 Co および Mn を含む層状構造(典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造)のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物(例えば、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$)を好ましく用いることができる。

30

【0025】

ここで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物とは、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn のみを構成金属元素とする酸化物のほか、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 以外に他の少なくとも1種の金属元素(すなわち、 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 以外の遷移金属元素および/または典型金属元素)を含む酸化物をも包含する意味である。かかる金属元素は、例えば、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉄(Fe)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)のうちの1種または2種以上の元素であり得る。これらの金属元素の含有量(配合量)は特に限定されないが、通常0.01質量%~5質量%(例えば0.05質量%~2質量%、典型的には0.1質量%~0.8質量%)であり得る。上記添加量の範囲とすることで、優れた電池性能(例えば、高エネルギー密度)を実現し得る。

40

50

【0026】

正極活物質層14には、上記正極活物質に加え、一般的な非水電解質二次電池において正極活物質層14の構成成分として使用され得る1種または2種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、導電材やバインダが挙げられる。導電材としては、種々のカーボンブラック（典型的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック）、コークス、活性炭、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料を好適に用いることができる。また、バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイド；等を好適に用いることができる。

【0027】

正極活物質層14全体に占める正極活物質の割合は、凡そ60質量%以上（典型的には60質量%～99質量%）とすることが適当であり、通常は凡そ70質量%～95質量%であることが好ましい。導電材を使用する場合、正極活物質層14全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2質量%～20質量%とすることができ、通常は凡そ3質量%～10質量%とすることが好ましい。バインダを使用する場合、正極活物質層14全体に占めるバインダの割合は、例えば凡そ0.5質量%～10質量%とすることができ、通常は凡そ1質量%～5質量%とすることが好ましい。

【0028】

ここに示す形態では、正極活物質層14は、捲回軸方向の端部Eを含む端部領域C1と捲回軸方向の中心を含む中央領域C2とから構成されている。すなわち、図4に示すような正極シート10において、端部領域C1は、正極シート10の幅方向において正極活物質層14の端部Eを含む領域（C1で示す領域）である。好適な一態様では、端部領域C1が、捲回軸方向における一の端部Eから他の一の端部Eまでの幅全長を100%としたときに、それぞれの端部Eから10%以内（好ましくは5%以内）の幅で形成されている。換言すれば、中央領域C2は、上記全幅長の80%以上（好ましくは90%以上）の幅で形成されていることが好ましい。相対的に空隙率の大きい端部領域C1の幅を狭く抑えることで、エネルギー密度を高く維持し得る。したがって、エネルギー密度と耐久性とをより高いレベルで両立することができる。

【0029】

正極活物質層14が端部領域C1と中央領域C2とを有する場合、端部領域C1と中央領域C2とは空隙率（体積%）が異なっている。そして、ここで開示される発明においては、端部領域C1の空隙率 V_{c1} が中央領域C2の空隙率 V_{c2} よりも大きいことを特徴とする。これによって電荷担体が正極活物質層14内を拡散し易くなり、正極端部Eにおける過度な電位の上昇を好適に緩和することができる。なお、空隙率は、端部領域C1と中央領域C2との間でグラデーションをつけて（連続的に）に異ならせてもよく、あるいは段階的に（不連続に）異ならせてもよい。また、一对の端部領域C1の空隙率は同じであってもよく、一方と他方とで相互に異なってもよい。

【0030】

上記空隙率の関係（すなわち $V_{c1} > V_{c2}$ ）を満たす限りにおいて、中央領域C2の空隙率 V_{c2} は特に限定されないが、典型的には一般的な非水電解質二次電池の正極と同等とすることができる。具体的には、通常20体積%～40体積%（例えば25体積%～35体積%）程度とすることができる。上記範囲とすることで適度な空隙を保つことができ、非水電解質を十分に浸潤させることができる。このため、優れた入出力特性を発揮することができる。これに加えて、導電性をも良好に保つことができ、電池抵抗の増大を抑制することができる。したがって、エネルギー密度と入出力特性とを高いレベルで両立することができる。また、上記空隙率の関係を満たす限りにおいて、端部領域C1の空隙率 V_{c1} も特に限定されないが、例えば上記中央領域の空隙率 V_{c1} よりも5体積%以上（好ましくは10体積%以上）高い空隙率とすることができる。これにより、正極端部Eにおける電位の上昇をより一層好適に緩和することができ、本願発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

上述のような空隙率の大小は、大まかには、これらの領域の密度の大小と逆転する関係として把握され得る。すなわち、相対的に空隙率の大きい端部領域 C 1 は、中央領域 C 2 に比べ相対的に密度が小さくなり得る。中央領域 C 2 の密度は特に限定されないが、通常 $1 \text{ g / cm}^3 \sim 4 \text{ g / cm}^3$ (例えば $1.5 \text{ g / cm}^3 \sim 3.5 \text{ g / cm}^3$ 、典型的には $2 \text{ g / cm}^3 \sim 3 \text{ g / cm}^3$) 程度とすることができる。

【 0 0 3 2 】

正極活物質層 1 4 の厚みは、端部領域 C 1 と中央領域 C 2 とで実質的に同じであってもよく、異なってもよい。端部領域 C 1 および中央領域 C 2 の厚みは、例えば、正極集電体 1 2 の片面当たり $30 \mu\text{m}$ 以上 (例えば $50 \mu\text{m}$ 以上、典型的には $70 \mu\text{m}$ 以上) であって $120 \mu\text{m}$ 以下 (例えば $100 \mu\text{m}$ 以下、典型的には $80 \mu\text{m}$ 以下) とすることができる。

【 0 0 3 3 】

このような正極シート 1 0 を作製する方法は特に限定されないが、例えば、まず正極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物を調製する。このスラリーを、幅方向の両端部領域 C 1 よりも中央領域 C 2 で塗布量 (固形分換算) が多くなるように長尺状の正極集電体 1 2 に付与し、乾燥させる。付与されたスラリーが乾燥されただけの状態 (未圧縮状態) では、両端部領域 C 1 よりも中央領域 C 2 のほうが厚くなる。これを正極活物質層の全体がほぼ同じ厚みとなるようにプレスすると、中央領域 C 2 が両端部領域 C 1 よりも高密度に圧縮される結果、両端部領域 C 1 の空隙率が中央領域 C 2 よりも高い正極活物質層 1 4 を形成することができる。

【 0 0 3 4 】

あるいは、固形分率の異なる 2 種類のスラリーを調製し、両端部領域 C 1 と中央領域 C 2 とを塗り分ける (典型的には、集電体の長手方向に沿って帯状に塗り分ける) ことによって上記構成を実現してもよい。その他、両端部領域 C 1 と中央領域 C 2 とで空隙率を異ならせる手法としては、平均粒径や粒度分布の異なる正極活物質粒子を含む 2 種類のスラリーを用いる方法、スラリーの乾燥条件を異ならせる方法等を、単独であるいは適宜組み合わせることで採用することができる。

【 0 0 3 5 】

負極シート 2 0

負極シート 2 0 は、負極集電体 2 2 と、長尺状の負極集電体 2 2 と、該集電体の片面または両面 (ここでは両面) に長手方向に沿って形成された負極活物質層 2 4 であって少なくとも負極活物質を含む負極活物質層 2 4 とを備えている。負極集電体 2 2 には、導電性の良好な金属 (例えば、銅、ニッケル等) からなる導電性材料を好適に採用し得る。

【 0 0 3 6 】

< 負極活物質層 2 4 >

負極活物質層 2 4 は、少なくとも負極活物質を含んでいる。負極活物質としては、非水電解質二次電池の負極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の 1 種または 2 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、黒鉛 (グラファイト)、難黒鉛化炭素 (ハードカーボン)、易黒鉛化炭素 (ソフトカーボン)、カーボンナノチューブ、これらを組み合わせた構造を有するもの等の少なくとも一部にグラファイト構造 (層状構造) を含む炭素材料が挙げられる。なかでも、高いエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛 (石墨) や人造黒鉛を好ましく用いることができる。

【 0 0 3 7 】

負極活物質層 2 4 には、上記負極活物質に加え、一般的な非水電解質二次電池において負極活物質層の構成成分として使用され得る 1 種または 2 種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、バインダや各種添加剤が挙げられる。バインダとしては、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の樹脂材料を好適に用いることができる。その他、増粘剤、分散剤、導電材等の各種添加剤を適宜使用することもでき、例えば増粘剤とし

ては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）やメチルセルロース（ＭＣ）を好適に用いることができる。

【００３８】

負極活物質層２４全体に占める負極活物質の割合は、凡そ５０質量％以上とすることが適当であり、通常は９０質量％～９９質量％（例えば９５質量％～９９質量％）とすることが好ましい。バインダを使用する場合には、負極活物質層２４全体に占めるバインダの割合は例えば凡そ１質量％～１０質量％とすることができ、通常は凡そ１質量％～５質量％とすることが好ましい。

【００３９】

ここに示す形態では、負極活物質層２４は、捲回軸方向の端部Ｅを含む端部領域Ａ１と捲回軸方向の中心を含む中央領域Ａ２とから構成される。すなわち、図４に示すような負極シート２０において、端部領域Ａ１は、負極シート２０の幅方向において負極活物質層２４の端部Ｅを含む領域（Ａ１で示す領域）である。端部領域Ａ１の表層近傍には、電荷担体（例えばリチウムイオン）が豊富に存在している。一方、正極活物質層１４の端部Ｅは、負極活物質層２４の正極活物質層１４対向部位および非対向部の両方に向けて電荷担体を放出し得る場所に位置している。そのため、他の部分（例えば中央部）に比べて相対的に電荷担体の放出量が多くなり、電位が高くなり易い。正極活物質層１４の電位が高くなると、正極活物質層１４からその構成成分（例えば遷移金属等の金属元素）が溶出し、該溶出した成分が負極活物質層２４の正極活物質層非対向部に移動して、不可逆的に固定される虞がある。本発明では負極活物質層内の中央領域Ａ２から端部領域Ａ１へ電荷担体の拡散性を高めることで、好適に正極端部における電位の上昇を抑えることができる。

【００４０】

好適な一態様では、端部領域Ａ１が、捲回軸方向における一の端部Ｅから他の一の端部Ｅまでの幅全長を１００％としたときに、それぞれの端部Ｅから１０％以内（好ましくは５％以内）の幅で形成されている。換言すれば、中央領域Ａ２は、上記全幅長の８０％以上（好ましくは９０％以上）の幅で形成されていることが好ましい。相対的に空隙率の大きい端部領域Ａ１の幅を狭く抑えることで、エネルギー密度を高く維持し得る。したがって、エネルギー密度と耐久性とをより高いレベルで両立することができる。

【００４１】

端部領域Ａ１は、非対向部Ａ１_{NF}から構成される領域、あるいは非対向部Ａ１_{NF}とそれに近接する対向部の一部Ａ１_Fとから構成される領域（ここでは、後者）である。ただし、端部領域Ａ１の占める割合が大きくなると、高温保存時の容量劣化を抑制する効果は高まる一方、他の電池特性（例えばエネルギー密度）の低下を招く虞がある。そこで、端部領域Ａ１は、負極の捲回軸方向の一の端部から他の一の端部に向かう方向として規定される幅方向において、対向部と非対向部の境界（線）から所定の距離Ｗの分だけ対向部側に張り出すように構成することが好ましい。上記距離Ｗは、捲回電極体のサイズ等によっても変わり得るため特に限定されないが、０ｍｍより大きいことが好ましく、通常０．１ｍｍ以上（例えば０．５ｍｍ以上、典型的には１ｍｍ以上）であり得る。また、１０ｍｍ以下（例えば５ｍｍ以下、典型的には３ｍｍ以下）であり得る。

【００４２】

負極活物質層２４が端部領域Ａ１と中央領域Ａ２とを有する場合、端部領域Ａ１と中央領域Ａ２とは空隙率（体積％）が異なっている。そして、ここで開示される発明においては、端部領域Ａ１の空隙率 V_{A1} が中央領域Ａ２の空隙率 V_{A2} よりも大きいことを特徴とする。これによって電荷担体が負極活物質層２４内を拡散し易くなり、正極端部Ｅにおける過度な電位の上昇を緩和することができる。なお、空隙率は、端部領域Ａ１と中央領域Ａ２との間でグラデーションをつけて（連続的に）異ならせてもよく、あるいは段階的に（不連続に）異ならせてもよい。また、一对の端部領域Ｃ１の空隙率は同じであってもよく、一方と他方とで相互に異なってもよい。

【００４３】

上記空隙率の関係（すなわち $V_{A1} > V_{A2}$ ）を満たす限りにおいて、中央領域Ａ２の

空隙率 V_{A2} は特に限定されないが、典型的には一般的な非水電解質二次電池の負極と同等とすることができる。具体的には、通常 30 体積% ~ 60 体積% (例えば 35 体積% ~ 55 体積%) 程度とすることができる。上記範囲とすることで適度な空隙を保つことができ、非水電解質を十分に浸潤させることができる。このため、優れた入出力特性を発揮することができる。これに加えて、導電性をも良好に保つことができ、電池抵抗の増大を抑制することができる。したがって、エネルギー密度と入出力特性とを高いレベルで両立することができる。また、上記空隙率の関係を満たす限りにおいて、端部領域 A1 の空隙率 V_{A1} も特に限定されないが、例えば上記中央領域の空隙率 V_{A2} よりも 5 体積% 以上 (好ましくは 10 体積% 以上) 高い空隙率とすることができる。これにより、正極端部 E における電位の上昇をより一層好適に緩和することができ、本願発明の効果をさらに高いレベルで発揮することができる。

10

【0044】

上述のような空隙率の大小は、大まかには、これらの領域の密度の大小と逆転する関係として把握され得る。すなわち、相対的に空隙率の大きい端部領域 A1 は、中央領域 A2 に比べ相対的に密度が小さくなり得る。中央領域 A2 の密度は特に限定されないが、通常 $0.5 \text{ g/cm}^3 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ (典型的には $1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$) 程度とすることができる。

【0045】

負極活物質層 24 の厚みは、端部領域 A1 と中央領域 A2 とで実質的に同じであってもよく、異なってもよい。端部領域 A1 および中央領域 A2 の厚みは、例えば、負極集電体 22 の片面当たり $20 \mu\text{m}$ 以上 (例えば $40 \mu\text{m}$ 以上、典型的には $60 \mu\text{m}$ 以上) であって、 $100 \mu\text{m}$ 以下 (例えば $90 \mu\text{m}$ 以下、典型的には $80 \mu\text{m}$ 以下) とすることができる。

20

【0046】

このような負極シート 20 を作製する方法は特に限定されないが、例えば、上述した正極活物質層 14 と同様の方法で作製することができる。

【0047】

セパレータシート 40

正負極シート 10、20 間に配置されるセパレータシート 40 としては、一般的な非水電解質二次電池のセパレータと同様の各種多孔質シート等を用いることができる。好適例として、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂から成る多孔質樹脂シート (フィルム、不織布等) が挙げられる。かかる多孔質樹脂シートは、単層構造であってもよく、二層以上の複数構造 (例えば、PE 層の両面に PP 層が積層された PP/PE/PP の三層構造) であってもよい。また、多孔性樹脂シートの性状は特に限定されないが、例えば平均厚みは、通常 $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 程度とすることができる。また、セパレータシート 40 は上記多孔性樹脂シートの片面または両面 (典型的には片面) に多孔質の耐熱層を備える構成であってもよい。かかる多孔質耐熱層は、例えば無機材料 (例えば、アルミナ粒子等の無機フィラー類) とバインダとを含む層であり得る。あるいは、絶縁性を有する樹脂粒子 (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の粒子) を含む層であり得る。なお、固体状の電解質もしくはゲル状の電解質を用いた非水電解質二次電池 (リチウムポリマー電池) では、セパレータが不要な場合 (すなわちこの場合には電解質自体がセパレータとして機能し得る。) があり得る。

30

40

【0048】

非水電解質

非水電解質としては、典型的には、非水溶媒中に支持塩 (例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等。リチウムイオン二次電池ではリチウム塩。) を溶解または分散させたものを採用し得る。あるいは、液状の非水電解質にポリマーが添加され固体状 (典型的には、いわゆるゲル状) となったものでもよい。

支持塩としては、一般的な非水電解質二次電池と同様のものを適宜選択して採用し得、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$

50

LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を用いることができる。このような支持塩は、1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましい支持塩として LiPF_6 が挙げられる。また、非水電解質は上記支持塩の濃度が $0.7 \text{ mol/L} \sim 1.3 \text{ mol/L}$ の範囲内となるように調製することが好ましい。

【0049】

非水溶媒としては、一般的な非水電解質二次電池において非水電解質として用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を、特に限定なく用いることができる。具体例として、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) 等が挙げられる。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

10

【0050】

さらに、非水電解質中には本発明の目的を大きく損なわない限度で、各種添加剤を適宜添加することもできる。上記添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上 (保存中における容量低下の抑制等)、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩 (典型的にはジフルオロリン酸塩、例えばジフルオロリン酸リチウム)、リチウムビスオキサレートボレート (LiBOB)、ビニレンカーボネート (VC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等が挙げられる。

20

【0051】

ここで開示される非水電解質二次電池 (典型的にはリチウムイオン二次電池) は、内部短絡等の不具合の発生が抑制され、高いエネルギー密度や出力密度を長期に渡り発揮し得ることを特徴とする。したがって、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、理論容量が 10 Ah 以上 (特には 20 Ah 以上) であって、 100 Ah 以下の大容量タイプの非水電解質二次電池; 10°C 以上 (例えば $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$) さらに 20°C 以上 (例えば $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$) のハイレート放電を含む充放電サイクルで使用され得る非水電解質二次電池; 使用環境が高温 (例えば $50 \sim 85$ 程度) となり得る非水電解質二次電池; 等が例示される。なお、 1C とは理論容量より予測した電池容量 (Ah) を1時間で充電できる電流値を意味し、例えば電池容量が 24 Ah の場合は $1\text{C} = 24 \text{ A}$ である。このよ

30

【0052】

上述の通り、ここで開示される非水電解質二次電池は各種用途に利用可能であるが、厳しい環境下 (例えば高温環境下) においても優れた電池特性を長期に渡り発揮し得ることを特徴とする。このため、かかる特徴を活かして、例えば車両に搭載されるモーター用の動力源 (駆動用電源) として好適に用いることができる。車両の種類は特に限定されないが、典型的には自動車、具体的には、例えばプラグインハイブリッド自動車 (PHV)、ハイブリッド自動車 (HV)、電気自動車 (EV)、燃料電池自動車、電気トラック、原

40

動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等であり得る。かかる場合、典型的には、複数個の非水電解質二次電池を直列および/または並列に接続してなる組電池の形態で使用される。

【0053】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0054】

< 例1: 正極活物質層のみに端部領域を設けた場合 >

正極活物質としての $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$ 粉末 (LNCM) と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) と、導電材としてのアセチレ

50

ンブラック（ＡＢ）とを、これらの材料の質量比がＬＮＣＭ：ＰＶｄＦ：ＡＢ＝９４：３：３となり、且つ固形分濃度が約６０質量％となるようにＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）と混合して、正極活物質層形成用のスラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ１５μｍの長尺状アルミニウム箔（正極集電体）の両面に、厚み１５０μｍ、幅長９４ｍｍで帯状に塗布した後、乾燥（乾燥温度８０、１分間）させた。次に、端部からそれぞれ全幅長の５％の部分を残し（換言すれば幅方向の中心を含み８４．６ｍｍの幅長で）、上記組成物を５０μｍの厚みでふたたび塗布した後、乾燥させた。これをロールプレス機で圧延することにより、端部領域と中央領域とを有する正極活物質層を備えた正極シート（総厚み１７０μｍ、長さ４５００ｍｍ）を得た。

【００５５】

負極活物質としての炭素被覆球状化黒鉛（Ｃ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルローズ（ＣＭＣ）とを、これらの材料の質量比がＣ：ＳＢＲ：ＣＭＣ＝９８：１：１となり、且つ固形分濃度が約４５質量％となるようにイオン交換水と混合して、負極活物質層形成用のスラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ１０μｍの長尺状銅箔（負極集電体）の両面に、厚み凡そ１９０μｍ、幅長１００ｍｍで帯状に塗布した後、乾燥（乾燥温度１２０、１分間）することによって、負極活物質層を形成した。これをロールプレス機で圧延することにより、幅方向に均質な負極シート（総厚み１５０μｍ、長さ４７００ｍｍ）を得た。

【００５６】

上記得られた正極シートと負極シートとをセパレータシートを介してそれぞれ対面に配置し捲回することで、略円筒状の捲回電極体を作製した。なお、セパレータシートとしてはポリエチレン（ＰＥ）層の両面にポリプロピレン（ＰＰ）層が積層された三層構造の基材の片面にアルミナを含む多孔質耐熱層を備えた構成のもの（厚み２０μｍ）を用いた。かかる捲回電極体において、負極活物質層の左右両端は、正極活物質層からそれぞれ３ｍｍ突出している。換言すれば、正極活物質層と負極活物質層との位相差は３ｍｍである。この略円筒状の捲回電極体を、常温環境下において側面方向から平板で挟み込み、４ｋＮ／ｃｍ^２の圧力で２分間プレスして上げさせることにより、扁平形状に成形した。

【００５７】

<例２：負極活物質層のみに端部領域を設けた場合>

まず、例１と同様に、正極活物質層形成用のスラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ１５μｍの長尺状アルミニウム箔（正極集電体）の両面に、厚み凡そ２００μｍ、幅長９４ｍｍで帯状に塗布した後、乾燥（乾燥温度８０、１分間）することによって、正極活物質層を形成した。これをロールプレス機で圧延することにより、幅方向に均質な正極シート（総厚み１７０μｍ、長さ４５００ｍｍ）を得た。

次に、例１と同様に、負極活物質層形成用のスラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ１０μｍの長尺状銅箔（負極集電体）の両面に、厚み１５２μｍ、幅長１００ｍｍで帯状に塗布した後、乾燥（乾燥温度１２０、１分間）させた。次に、端部からそれぞれ全幅長の５％の部分を残し（換言すれば幅方向の中心を含み９０ｍｍの幅長で）、上記組成物を３８μｍの厚みでふたたび塗布した後、乾燥させた。これをロールプレス機で圧延することにより、端部領域と中央領域とを有する負極活物質層を備えた負極シート（総厚み１５０μｍ、長さ４７００ｍｍ）を得た。

そして、例１と同様に、得られた正極シートと負極シートとを用いて捲回電極体を作製した。かかる捲回電極体において、正極活物質層と負極活物質層との位相差は３ｍｍである。

【００５８】

<例３：正極活物質層および負極活物質層に端部領域を設けた場合>

例１の正極シートと例２の負極シートとを用いて捲回電極体を作製した。かかる捲回電極体において、正極活物質層と負極活物質層との位相差は３ｍｍである。

【００５９】

<例４～６：端部領域と中央領域との空隙率の差を５体積％とした場合>

10

20

30

40

50

上記例 1 ～ 3 と同様にして、端部領域と中央領域との空隙率の差が 5 体積 % の正極シートおよび / または負極シートを作製し、捲回電極体を得た。なお、端部領域を備えた正極シートの作製に際しては、まず 171 μm の厚みで組成物を塗布し、次に中央領域のみに 29 μm の厚みで組成物を塗布し、これをプレス処理した。また、端部領域を備えた負極シートの作製に際しては、まず 169 μm の厚みで組成物を塗布し、次に中央領域のみに 21 μm の厚みで組成物を塗布し、これをプレス処理した。

【 0 0 6 0 】

< 例 7 ～ 12 : 正極シートと負極シートの位相差を 5 mm とした場合 >

正極活物質層と負極活物質層との位相差を 5 mm としたこと以外は、上記例 1 ～ 6 と同様にして、捲回電極体を得た。

【 0 0 6 1 】

< 例 13 : 活物質層に端部領域を設けなかった場合 >

ここでは、正極活物質層および負極活物質層のいずれにも端部領域を設けなかった。すなわち、例 2 の正極シートと例 1 の負極シートとを用いて捲回電極体を作製した。かかる捲回電極体において、正極活物質層と負極活物質層との位相差は 3 mm である。

【 0 0 6 2 】

< 例 14 : 端部領域をより広くした場合 >

端部からそれぞれ全幅長の 10 % としたこと以外は、例 1 と同様にして、捲回電極体を得た。

例 1 ～ 14 の捲回電極体の構成を下表 1 に纏める。

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

表 1

	位相差 (mm)	端部領域 の幅 (%)	空隙率の差 ^(※)		初期特性 電池容量 (相対値)	高温保存特性 ΔSOC (%)
			正極 (体積%)	負極 (体積%)		
例 1	3	5	10	—	98.6	1.9
例 2	3	5	—	10	100	2.2
例 3	3	5	10	10	98.6	1.8
例 4	3	5	5	—	99.3	2.5
例 5	3	5	—	5	100	2.9
例 6	3	5	5	5	99.3	2.3
例 7	5	5	10	—	98.6	2.6
例 8	5	5	—	10	100	2.8
例 9	5	5	10	10	98.6	2.4
例 10	5	5	5	—	99.3	3.2
例 11	5	5	—	5	100	3.5
例 12	5	5	5	5	99.3	3.0
例 13	3	5	—	—	100	6.4
例 14	3	10	10	—	97.0	1.9

※: (端部領域の空隙率 V_1) - (中央領域の空隙率 V_2) で算出。

【 0 0 6 4 】

〔 活物質層の空隙率 (体積 %) 〕

水銀ポロシメータを用いて、上記正極および負極 (より詳細には、正極活物質層および負極活物質) の細孔分布測定を行った。その結果、正極活物質層の中央領域における空隙率 V_{c2} はいずれも 30 体積 % であり、負極活物質層の中央領域における空隙率 V_{A2} はいずれも 40 体積 % だった。また、端部領域と中央領域とを有するものについては、端部領域の空隙率 V_1 (体積 %) から中央領域の空隙率 V_2 (体積 %) を差し引いて、空隙率

の差を求めた。結果を、表 1 の当該欄にそれぞれ示す。なお、当該欄において「 - 」とあるのは、端部領域を設けなかったこと、すなわち幅方向において均質な活物質層を有することを表している。

【 0 0 6 5 】

< 非水電解質二次電池の作製 >

上記得られた捲回電極体（例 1 ~ 1 4）の集電体端部に端子を接続した後、アルミ製の電池ケース内に収容し、非水電解質 1 2 5 g を注入した。非水電解質としては、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 : 3 : 4 の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF₆ を 1 mol / L の濃度で溶解させたものを用いた。このようにして、角型の非水電解質二次電池（理論容量：2 4 A h）を構築した。

10

【 0 0 6 6 】

[電池容量（初期容量）の評価]

上記構築した例 1 ~ 1 4 の電池について、2 5 の温度環境下において、以下の（1）、（2）に従って 3 . 0 V から 4 . 1 V の電圧範囲で充放電し、初期容量を確認した。

（1）電池電圧が 4 . 1 V となるまで 2 0 A で定電流充電（CC 充電）した後、2 時間の定電圧充電（CV 充電）を行う。

（2）電池電圧が 3 . 0 V となるまで 2 4 A で CC 放電を行う。

得られた放電容量（電流値と電圧値の積の総和）から、電池容量を求めた。結果を表 1 の該当欄に示す。なお、表 1 には、例 1 3（すなわちいずれの活物質層にも端部領域を設けなかった場合）の放電容量を 1 0 0 とした時の相対値を表す。数値が大きい（ここでは 1 0 0 に近い）ほど高エネルギー密度であることを表している。

20

【 0 0 6 7 】

表 1 に示すように、端部領域を広くとった例 1 4 において電池容量が最も低かった。これは、空隙率の高い端部領域の割合が増加したためである。一方、例 1 ~ 1 2 では、例 1 2 と同じあるいはほぼ同等の電池容量を示し、また他の性能（例えば初期抵抗等）への影響も認められなかった。このことから、電極端部の処理幅（すなわち幅方向における端部領域の割合）は、それぞれ端部から 5 % とすることが好ましいことがわかった。

【 0 0 6 8 】

[高温保存特性の評価]

次に、所定の充電状態に調整した電池を高温環境で所定の時間保存し、その後、常温でさらに所定の期間放置した場合の OCV 挙動を評価した。ここではまず、電池電圧が 4 . 3 V となるまで 2 0 A で CC 充電した後、3 時間の CV 充電を行って電圧を調整した。この電池を 8 0 の環境下で 3 日間保存した後、電池電圧が 4 . 1 V の状態に調整し、2 5 の環境下でさらに 1 0 0 日間保管した。そして、8 0 の環境下で 3 日間保存した後の電圧の値から、2 5 の環境下でさらに 1 0 0 日間保管した後の電圧を差し引いて、その差を dV として算出した。この差分 dV を上記初期容量で除すことにより、SOC 低下速度（ΔSOC）を算出した。なお、評価は各例につき N = 1 0 で行い、その算術平均を求めた。結果を、表 1 の該当欄に示す。かかる結果は、SOC の高い状態および / または高温状態で保持した場合の耐久性を示すものである。

30

40

【 0 0 6 9 】

表 1 に示すように、正極活物質層および負極活物質層のいずれにも端部領域を設けなかった例 1 3 では ΔSOC が 6 . 4 % と大きかった。これは、正極活物質層端部の電位が上昇し金属溶出が促進されたことで、微小な内部短絡が発生したためと考えられる。一方、例 1 ~ 1 2 および例 1 4 では、ΔSOC が 4 % 以内に抑えられていた。

また、位相差の異なる例 1 ~ 4 と例 7 ~ 1 0 とをそれぞれ比較すると、位相差の小さい例 1 ~ 4 で SOC 低下速度が小さく、ΔSOC が 3 % 以内だった。これは、位相差が小さい方が活物質層内における電荷担体の移動がより容易となり、正極活物質層端部における電位上昇が一層抑制されたためと考えられる。このことから、正極活物質層と負極活物質層との位相差は 5 mm 以内（典型的には 3 mm 以内、例えば 3 mm 程度）とすることが好

50

ましいことがわかった。

【 0 0 7 0 】

さらに、位相差の同じ例 1 と例 4、例 7 と例 1 0、例 2 と例 5、例 8 と例 1 1 をそれぞれ比較すると、正極活物質層または負極活物質層における端部領域の空隙率 V_1 をより高く（換言すれば中央領域の空隙率 V_2 と端部領域との空隙率 V_1 の差（ $V_1 - V_2$ ）をより大きく）することで、一層 SOC 低下速度を小さく抑えることができた。このことから、正極活物質層または負極活物質層において、中央領域の空隙率 V_2 と端部領域の空隙率 V_1 との差は、5 体積 % 以上（典型的には 1 0 体積 % 以上）とすることが好ましいことがわかった。

また、例 1 と例 2、例 4 と例 5、例 7 と例 8、例 1 0 と例 1 1 をそれぞれ比較すると、端部領域を設けることによる金属元素溶出抑制効果は、正極活物質層でより高いことがわかった。これは、正極活物質層の方がもともとの空隙率（中央領域の空隙率 V_2 ）が小さいため、効果が顕著に表れたものと考えられる。

また、正極活物質層および負極活物質層の両方に端部領域を設けた例 3 と、いずれか一方の活物質層にのみ端部領域を設けた例 1、2 とを比較すると、例 3 の方が SOC 低下速度が小さく抑えられていた。このことから、端部領域は、上記正極活物質層および上記負極活物質層の両方に形成されていることが特に好ましいことがわかった。

【 0 0 7 1 】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 2 】

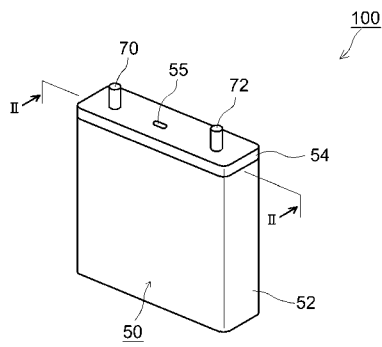
- 1 0 正極シート（正極）
- 1 2 正極集電体
- 1 4 正極活物質層
- 1 6 正極活物質層非形成部（正極側はみ出し部分）
- 2 0 負極シート（負極）
- 2 2 負極集電体
- 2 4 負極活物質層
- 2 6 負極活物質層非形成部（負極側はみ出し部分）
- 4 0 セパレータシート（セパレータ）
- 5 0 電池ケース
- 5 2 電池ケース本体
- 5 4 蓋体
- 5 5 安全弁
- 7 0 正極端子
- 7 2 負極端子
- 8 0 捲回電極体
- 1 0 0 非水電解質二次電池

10

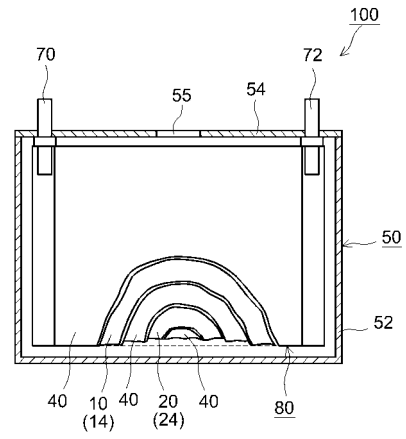
20

30

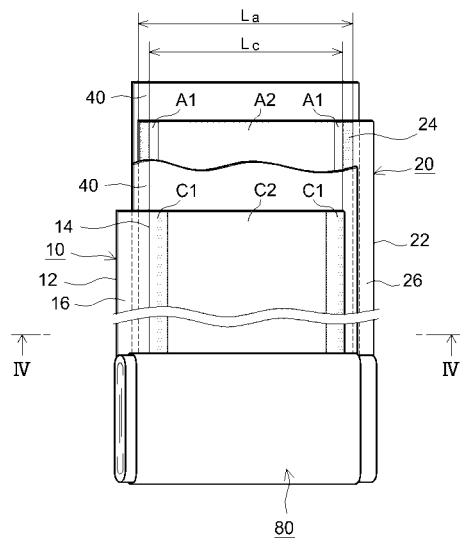
【 図 1 】



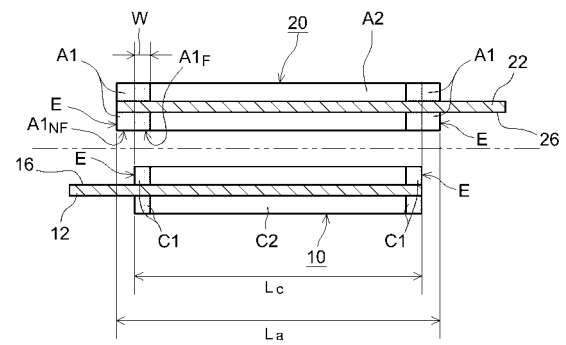
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 薫

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 AJ04 AJ05 AK01 AK03 AL06 AL07 AL08 AM01 AM02 AM03
AM04 AM06 AM07 BJ02 BJ14 HJ04 HJ09 HJ12
5H050 AA05 AA07 AA09 BA16 CA01 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08
CB09 FA05 FA12 HA04 HA09 HA12