

(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 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/117557 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054958
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)
- (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): 永井 裕喜 (NAGAI, Hiroki) [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). 森田 昌宏 (MORITA, Masahiro) [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). 岩尾 孝士 (IWAOKI, Takashi) [JP/JP]; 〒5718501 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 Osaka (JP). 岡田 行広 (OKADA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒5718501 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 Osaka (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 2 0 番 3 号 4 7 K テビル 1 0 階 特許業務法人 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

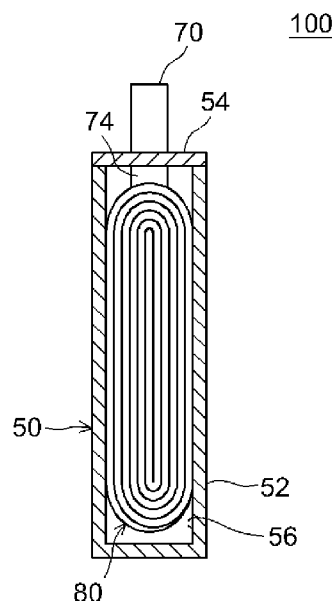
[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC-SOLUTION RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

[図2]

FIG.2



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a nonaqueous electrolytic-solution rechargeable battery that has excellent charging/discharging cycle characteristic at high temperature, and that also has excellent high-rate charging/discharging cycle characteristic at low temperature. A nonaqueous electrolytic-solution rechargeable battery (100) of the present invention is provided with: an electrode body (80) further provided with a positive electrode and a negative electrode; and a battery case (50) that houses therein the electrode body (80) along with electrolytic solution. The liquid-amount ratio (A/B) between the amount of surplus electrolytic solution (A) existing outside the electrode body (80), among all the electrolytic solution contained in the battery case (50), and the amount of electrolytic solution (B) impregnated within the electrode body (80) is 0.05-0.2, and the amount of DBP to be absorbed by positive-electrode active material provided at the positive electrode is not less than 30 (ml/100g).

(57) 要約: 本発明は、高温での充放電サイクル特性に優れ、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。本発明に係る非水電解液二次電池 100 は、正極及び負極を備える電極体 80 と電極体 80 を非水電解液とともに収容する電池ケース 50 とを備え、電池ケース 50 に収容された非水電解液のうち、電極体 80 の外部に存在する余剰電解液量 (A) と、電極体 80 内に含浸されている電極体内電解液量 (B) との液量比 (A/B) が、0.05~0.2 であり、かつ、正極が備える正極活物質の DBP 吸収量が、30 (ml/100g) 以上のものである。

液量 (B) との液量比 (A/B) が、0.05~0.2 であり、かつ、正極が備える正極活物質の DBP 吸収量が、30 (ml/100g) 以上のものである。

WO 2012/117557 A1



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
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： 非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に正極及び負極を備える電極体と、該電極体を非水電解液とともに収容する電池ケースとを備えた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。なかでも、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。この種のリチウム二次電池の一つの典型的な構成では、正極と負極との間をリチウム二次が行き来することによって充電および放電が行われている。リチウム二次電池に関する従来技術として例えば特許文献 1 が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開第 2 0 0 5 - 2 8 5 6 0 6 号公報

発明の概要

[0004] ところで、リチウム二次電池では、充電と放電とを連続して繰り返すと、電極体の内部で非水電解液が分解したり、電極体に浸透した非水電解液が電極体の外部に移動したりすることによって電解液量が不足する、いわゆる液枯れが生じることが知られている。このような液枯れが生じると、電解液量が必要量を下回ることから、電池全体としての充放電性能が低下する。また、電解液量が相対的に多い部分に電池反応が集中するため当該部分の劣化が促進される。これらの事象は、いずれも性能劣化（電池抵抗の増大や容量劣化など）の要因になるため好ましくない。特に、高いサイクル寿命が要求さ

れるリチウム二次電池に対しては、このような液枯れによる性能劣化を抑えることが重要である。

[0005] 上記液枯れを防止する方法としては、例えば、電解液不足が生じないように、電池製造時に予め過剰量の電解液を電池内に收容しておくことが考えられる。しかし、本願発明者の検討によると、電解液不足が生じないように予め過剰量の電解液を電池内に收容したリチウム二次電池では、高温での充放電サイクルに伴う容量劣化は少なくなるものの、低温でのハイレート充放電サイクルに対する耐久性が低下することが分かった。

[0006] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、高温での充放電サイクル特性に優れ、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供することである。

[0007] 本発明に係る非水電解液二次電池は、正極及び負極を備える電極体と、上記電極体を非水電解液とともに收容する電池ケースとを備える。上記電池ケースに收容された非水電解液のうち、電極体の外部に存在する余剰電解液量（A）と、電極体内に含浸されている電極体内電解液量（B）との液量比（ A/B ）が、 $0.05 \sim 0.2$ であり、かつ、正極が備える正極活物質のDBP吸収量が、 30 (ml / 100 g) 以上である。

[0008] かかる構成によれば、電極体の外部に存在する余剰電解液量（A）と、電極体内に含浸されている電極体内電解液量（B）との液量比（ A/B ）が $0.05 \sim 0.2$ であるので、電極体の外部でフリーの状態が存在する余剰電解液量が多くなり、充放電の繰り返しによって電極体に液枯れが生じた場合でも、余剰電解液から電解液を適宜補充することで、電極体内電解液量を速やかに回復することができる。そのため、特に高温（例えば 60°C 付近）での充放電サイクルに伴う容量劣化を少なくすることができる。さらに、正極が備える正極活物質のDBP吸収量が 30 (ml / 100 g) 以上であるので、正極活物質層に含浸した非水電解液が、正極活物質に吸収されやすく、この正極活物質層では液枯れ（イオン不足）が生じ難い。このため、余剰電解液を有する構成であるにも拘わらず、特に低温（例えば -15°C 付近）で

のハイレート充放電サイクルに伴う性能劣化を抑制することができる。従って、本発明によれば、高温での充放電サイクル特性に優れ、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクル特性にも優れた最適な非水電解液二次電池を提供することができる。

[0009] 上記液量比 (A/B) としては、概ね $0.05 \sim 0.2$ が適当であり、好ましくは $0.068 \sim 0.19$ である。上記液量比 (A/B) が小さすぎると、液枯れの際に電極体内電解液量を速やかに回復できず、高温サイクル時に性能劣化が生じる場合がある。一方、上記液量比 (A/B) が大きすぎると、低温ハイレートサイクル特性が低下することがある。高温サイクル特性と低温ハイレートサイクル特性を両立させる観点からは、上記液量比 (A/B) は $0.05 \sim 0.2$ が適当であり、好ましくは $0.068 \sim 0.19$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 0.15$ である。

[0010] また、上記正極活物質のDBP吸収量としては、 $30 \text{ (ml/100g)} \sim 50 \text{ (ml/100g)}$ が適当であり、好ましくは $36 \text{ (ml/100g)} \sim 50 \text{ (ml/100g)}$ であり、特に好ましくは $40 \text{ (ml/100g)} \sim 45 \text{ (ml/100g)}$ である。DBP吸収量が 30 (ml/100g) を下回る正極活物質を使用する場合は、低温ハイレートサイクル劣化を抑制する効果が十分に得られないことがある。一方、DBP吸収量が 50 (ml/100g) を上回ると、得られる正極活物質層の密着性が悪く、電池製造過程時に下地の正極集電体から剥離したり、充放電サイクル時に性能劣化が起こり易くなったりすることがある。

[0011] ここに開示される非水電解液二次電池の好ましい一態様では、上記非水電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、及び LiAsF_6 から選択された支持塩を環状カーボネートと鎖状カーボネートとからなる混合溶媒に $0.7 \sim 1.6 \text{ mol/L}$ 溶解して調製されている。この場合、上記サイクル劣化が抑制された非水電解液二次電池を安定して得ることができる。

[0012] ここに開示される非水電解液二次電池の好ましい一態様では、上記正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、上

記二次粒子に形成された中空部と、上記中空部と外部とを繋げるように、上記二次粒子を貫通した貫通孔とを有する。かかる構成によれば、中空部に液体が浸み込みうるので、正極活物質のDBP吸収量を好適な範囲に調整することが容易になる。この場合、貫通孔の開口幅が平均 $0.01\mu\text{m}$ 以上でもよい。また、貫通孔の開口幅が平均 $2.0\mu\text{m}$ 以下でもよい。さらに、貫通孔の数は、正極活物質の一粒子当たり平均 $1\sim 20$ 個でもよい。

[0013] ここに開示される非水電解液二次電池の好ましい一態様では、上記正極活物質は、ニッケルを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である。好ましくは、上記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である。この場合、上記サイクル劣化が抑制された非水電解液二次電池を安定して得ることができる。

[0014] ここに開示される非水電解液二次電池の好ましい一態様では、上記正極は、シート状の正極集電体上に正極活物質層が付与されて成るシート状の正極であり、上記負極は、シート状の負極集電体上に負極活物質層が付与されて成るシート状の負極であり、上記電極体は、上記シート状正極と上記シート状負極とがセパレータを介して捲回されて成る捲回電極体である。かかる捲回電極体は、充放電に伴う膨張収縮によって捲回電極体の捲回中心部に浸透した非水電解液が捲回電極体の外部に押し出され、捲回中心部に液枯れが生じやすい。従って、本発明の構成を適用することが特に有用である。

[0015] ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池は、上述のように、高温での充放電サイクル特性に優れ、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクル特性にも優れることから、例えば自動車等の車両に搭載される電池（典型的には駆動電源用途の電池）として好適である。したがって本発明によると、ここに開示される何れかの非水電解液二次電池（複数の電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両が提供される。特に、該電池を動力源として備える車両（例えばプラグインハイブリッド車（PHV）や電気自動車（EV）等）が提供される。

[0016] なお、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、50 A以上（例えば50 A～250 A）、さらには100 A以上（例えば100 A～200 A）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定される非水電解液二次電池；理論容量が1 Ah以上（さらには3 Ah以上）の大容量タイプであって10℃以上（例えば10℃～50℃）さらには20℃以上（例えば20℃～40℃）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定される非水電解液二次電池；等が例示される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、図1のI I - I I断面を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る捲回電極体を説明するための模式図である。

[図4]図4は、本発明の一実施形態に係る捲回電極体を模式的に示す正面図である。

[図5]図5は、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）と容量維持率との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）と抵抗上昇率との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、DBP吸収量と抵抗上昇率との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、本発明の一実施形態に係る正極活物質の構成を模式的に示す図である。

[図9]図9は、本発明の一実施形態に係る正極活物質の構成を模式的に示す図である。

[図10]図10は、本発明の一実施形態に係る組電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の

図面においては、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ている。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、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（例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、セパレータや電解質の構成および製法、非水電解液二次電池その他の電池の構築に係る一般的技術等）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。

[0019] 特に限定することを意図したものではないが、以下では捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解液とを箱型のケースに收容した形態の非水電解液リチウム二次電池（リチウムイオン二次電池）を例として本発明を詳細に説明する。

[0020] <リチウム二次電池>

本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の概略構成を図１～４に示す。このリチウム二次電池１００は、図１及び図２に示すように、捲回電極体８０と電池ケース５０とを備えている。図２は、図１中のⅠⅠ－ⅠⅠ断面を示している。また、図３は、捲回電極体８０を示す図である。このリチウム二次電池１００は、長尺状の正極シート１０と長尺状の負極シート２０が長尺状のセパレータシート４０を介して捲回された形態の電極体（捲回電極体）８０が、図示しない非水電解質（非水電解液）とともに、該捲回電極体８０を收容し得る形状（箱型）のケース５０に收容された構成を有する。

[0021] ケース５０は、上端が開放された有底箱型のケース本体５２と、その開口部を塞ぐ蓋体５４とを備える。ケース５０を構成する材質としては、アルミニウム、スチール、ＮｉめっきＳＵＳ等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではＮｉめっきＳＵＳ）。あるいは、ＰＰＳ、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなるケース５０であってもよい。ケース５０の上面（すなわち蓋体５４）には、捲回電極体８０の正極１０と電氣的に接続する正極端子７０及び捲回電極体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。ケース５０の内部には、捲回電極体８０が図示しない非

水電解液とともに收容される。

[0022] <捲回電極体>

本実施形態に係る捲回電極体 80 は、図 3 に示すように、捲回電極体 80 を組み立てる前段階において長尺状（帯状）のシート構造を有している。

[0023] 正極シート 10 は、長尺シート状の箔状の正極集電体 12 の両面に正極活物質を含む正極活物質層 14 が保持された構造を有している。ただし、正極活物質層 14 は正極シート 10 の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、正極集電体 12 を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部が形成されている。

[0024] 負極シート 20 も正極シート 10 と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体 22 の両面に負極活物質を含む負極活物質層 24 が保持された構造を有している。ただし、負極活物質層 24 は負極シート 20 の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では上側の側縁部分）には付着されず、負極集電体 22 を一定の幅にて露出させた負極活物質層非形成部が形成されている。

[0025] 捲回電極体 80 を作製するに際しては、図 3 に示すように、正極シート 10 と負極シート 20 とがセパレータシート 40 を介して積層される。このとき、正極シート 10 の正極合材層非形成部分と負極シート 20 の負極合材層非形成部分とがセパレータシート 40 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 10 と負極シート 20 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平状の捲回電極体 80 が作製され得る。

[0026] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82 （即ち正極シート 10 の正極活物質層 14 と負極シート 20 の負極活物質層 24 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分）が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 10 および負極シート 20 の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。図 4 に示すように、かかる正極側はみ出し部分（すなわち正極

活物質層 14 の非形成部分) 84 および負極側はみ出し部分 (すなわち負極活物質層 24 の非形成部分) 86 には、正極リード端子 74 および負極リード端子 76 がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 70 および負極端子 72 とそれぞれ電氣的に接続される。

[0027] かかる捲回電極体 80 を構成する構成要素は、正極シート 10 を除いて、従来のリチウム二次電池の捲回電極体と同様でよく、特に制限はない。

[0028] <正極シート>

正極シート 10 は、長尺状の正極集電体 12 の上にリチウム二次電池用正極活物質を主成分とする正極活物質層 14 が付与されて形成され得る。正極集電体 12 にはアルミニウム箔その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。本実施形態では、シート状のアルミニウム製の正極集電体 12 が用いられる。例えば、厚みが $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 程度のアルミニウムシートを好適に用いることができる。

[0029] <正極活物質層>

正極活物質層 14 は、正極活物質と、必要に応じて使用される他の正極活物質層形成成分 (例えばバインダ、導電材等) とから構成されている。正極活物質としては、後述する DBP 吸収量が所定範囲を満足する点を除いては、従来からリチウム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することなく使用することができる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) 等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物 (リチウム遷移金属酸化物) を主成分とする正極活物質が挙げられる。中でも、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) を主成分とする正極活物質 (典型的には、実質的にリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からなる正極活物質) への適用が好ましい。

[0030] 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 及び Mn を構成金属元素とする酸化物のほか、Li, Ni, Co 及び

Mn 以外に他の少なくとも一種の金属元素（すなわち、Li, Ni, Co 及び 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、Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La および Ce からなる群から選択される一種または二種以上の元素であり得る。リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、及びリチウムマンガン酸化物についても同様である。

[0031] このようなリチウム遷移金属化合物（典型的には粒子状）としては、例えば、従来公知の方法で調製されるリチウム遷移金属化合物粉末をそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が凡そ $1\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子によって実質的に構成されたリチウム遷移金属化合物粉末を正極活物質として好ましく用いることができる。

[0032] 正極活物質層 14 は、一般的なりチウム二次電池において正極活物質層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極活物質層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。

[0033] 特に限定するものではないが、正極活物質層全体に占める正極活物質の割合は凡そ 50 質量%以上（典型的には 50 ～ 95 質量%）であることが好ましく、凡そ 75 ～ 90 質量%であることが好ましい。また、導電材を含む組成の正極活物質層では、該正極活物質層に占める導電材の割合を例えば 3 ～ 25 質量%とすることができ、凡そ 3 ～ 15 質量%であることが好ましい。また、正極活物質および導電材以外の正極活物質層形成成分（例えばポリマー材料）を含有する場合は、それら任意成分の合計含有割合を凡そ 7 質量%以下とすることが好ましく、凡そ 5 質量%以下（例えば凡そ 1 ～ 5 質量%）

とすることが好ましい。

[0034] 正極活物質層の厚みは $45\mu\text{m}$ ～ $240\mu\text{m}$ であることが好ましく、凡そ $100\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、正極活物質層の空孔率は 20% ～ 60% であることが好ましく、凡そ 30% ～ 55% であることが特に好ましい。正極活物質層の空孔率が小さすぎると、該正極活物質層のイオン透過性が低下することがあり、正極活物質層の空孔率が大きすぎると、該正極活物質層の機械的強度が低下することがある。

[0035] 上記正極活物質層14の形成方法としては、正極活物質（典型的には粒状）その他の正極活物質層形成成分を適当な溶媒（好ましくは水系溶媒）に分散した正極活物質層形成用ペーストを正極集電体12の片面または両面（ここでは両面）に帯状に塗布して乾燥させる方法を好ましく採用することができる。正極活物質層形成用ペーストの乾燥後、適当なプレス処理（例えば、ロールプレス法、平板プレス法等の従来公知の各種プレス方法を採用することができる。）を施すことによって、正極活物質層14の厚みや密度を調整することができる。

[0036] <負極シート>

負極シート20も正極シート10と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体22の両面に負極活物質層24が付着されて形成されている。ただし、負極活物質層24はシート状電極体の幅方向の端辺に沿う一方の側縁には付着されず、負極集電体22を一定の幅にて露出させている。

[0037] 負極集電体22には、銅箔（本実施形態）その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。本実施形態では、シート状の銅製の負極集電体22が用いられる。例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 程度の銅製シートを好適に用いることができる。

[0038] <負極活物質層>

負極活物質層24は、負極活物質と、必要に応じて使用される他の負極活物質層形成成分（例えばバインダ等）とから構成されている。負極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上

を特に限定すること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、アモルファスカーボン等の炭素系材料（本実施形態では黒鉛）、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。負極活物質層に含まれる負極活物質の量は特に限定されないが、好ましくは90質量%～99質量%程度、より好ましくは95質量%～99質量%程度である。

[0039] 負極活物質層の厚みは50 μm ～210 μm であることが好ましく、凡そ90 μm ～190 μm であることが特に好ましい。また、負極活物質層の空孔率は20%～60%であることが好ましく、凡そ25%～55%であることが特に好ましい。負極活物質層の空孔率が小さすぎると、該負極活物質層のイオン透過性が低下することがあり、負極活物質層の空孔率が大きすぎると、該負極活物質層の機械的強度が低下することがある。

[0040] 上記負極活物質層24の形成方法としては、負極活物質（典型的には粒状）その他の負極活物質層形成成分を適当な溶媒に分散した負極活物質層形成用ペーストを負極集電体22の片面または両面（ここでは両面）に帯状に塗布して乾燥させる方法を好ましく採用することができる。負極活物質層形成用ペーストの乾燥後、適当なプレス処理（例えば、ロールプレス法、平板プレス法等の従来公知の各種プレス方法を採用することができる。）を施すことによって、負極活物質層24の厚みや密度を調整することができる。

[0041] <セパレータシート>

正負極シート10、20間に使用される好適なセパレータシート40としては多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。例えば、合成樹脂製（例えばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン製）多孔質セパレータシートが好適に使用し得る。セパレータシート40の構造は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。例えば、ポリプロピレン（PP）層と、ポリプロピレン（PP）層上に積層されたポリエチレン（PE）層と、ポリエチレン（PE）層上に積層されたポリプロピレン（PP）層との3層構造により構成してもよい。

[0042] <非水電解液>

かかる構成の捲回電極体 80 をケース本体 52 に收容し、そのケース本体 52 内に適当な非水電解液を配置（注液）する。ケース本体 52 内に上記捲回電極体 80 と共に收容される非水電解液は、支持塩（電解質）としてのリチウム塩を有機溶媒（非水溶媒）中に含んだものである。リチウム塩としては、例えば、従来からリチウム二次電池の非水電解液の支持塩として用いられている公知のリチウム塩を、適宜選択して使用することができる。例えば、かかるリチウム塩として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等が例示される。かかる支持塩は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましい例として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 が挙げられる。これらの支持塩（電解質）は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができる点で好ましい。上記非水電解液は、例えば、上記支持塩の濃度が $0.7 \sim 1.6 \text{ mol/L}$ の範囲内となるように調製することが好ましい。

[0043] 上記非水溶媒として、一般的なりチウム二次電池に用いられる有機溶媒を適宜選択して使用することができる。特に好ましい非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、等の環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、等の鎖状カーボネート類が例示される。これら有機溶媒は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートとからなる混合溶媒を使用することが好ましい。例えば、EC と EMC と DMC とを 3 : 4 : 3 の体積比で含む混合溶媒に支持塩としての LiPF_6 を $0.7 \sim 1.6 \text{ mol/L}$ （例えば約 1 mol/L ）の濃度で含有させた非水電解液を好ましく用いることができる。

[0044] 上記非水電解液を捲回電極体 80 とともにケース本体 52 に收容し、ケース本体 52 の開口部を蓋体 54 で封止することにより、本実施形態に係るリ

チウム二次電池 100 の構築（組み立て）が完成する。なお、ケース本体 52 の封止プロセスや電解液の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。その後、該電池のコンディショニング（初期充放電）を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってもよい。

[0045] 以下、この実施形態におけるリチウム二次電池の特徴を説明する。

[0046] 本実施形態では、電池ケース 50 に收容された非水電解液のうち、捲回電極体の外部に存在する余剰電解液量（A）と、捲回電極体に含浸されている電極体内電解液量（B）との液量比（ A/B ）が、0.05～0.2 である。また、正極シート 10 が備える正極活物質の DBP 吸収量が、30（ml / 100 g）～50（ml / 100 g）である。以下、余剰電解液量 / 電極体内電解液量比（ A/B ）、正極活物質の DBP 吸収量を順に説明する。

[0047] <余剰電解液量 / 電極体内電解液量比>

余剰電解液量 / 電極体内電解液量比は、電極体内電解液量 B に対する余剰電解液量 A の比であり、 A/B で示される。ここで電極体内電解液とは、電極体に含浸（吸収保持）されている電解液のことである。また、余剰電解液とは、電極体と流通可能で電極体以外の領域に存在する（即ち電極体に含浸されていない）電解液のことである。余剰電解液は、例えば、電池ケースの内壁 56（図 2）と捲回電極体 80 との隙間に配置され得る。余剰電解液量 A および電極体内電解液量 B は次の手順に沿って測定することができる。

手順 1：捲回電極体 80 をケース本体 52 に收容する。

手順 2：任意量 X の非水電解液をケース本体 52 に注液し、捲回電極体 80 に非水電解液を染み込ませ、その状態で 24 時間放置する。

手順 3：ケース本体 52 を傾け、捲回電極体 80 に染み込んでいない余剰の非水電解液を排出する。

このとき、ケース本体 52 から排出された余剰の非水電解液量が余剰電解液量 A に相当し、最初にケース本体 52 に注液した任意量 X から余剰電解液量 A を減じた値（ $X - A$ ）が電極体内電解液量 B に相当する。なお、上記電

解液量は体積基準であっても質量基準であってもよい。電解液の比重を換算することで相互に変換できる。

[0048] <正極活物質のDBP吸収量>

DBP吸収量 (mL/100g) は、JIS K6217-4「ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第4部：DBP吸収量の求め方」に準拠して求める。ここでは、試薬液体としてDBP（ジブチルフタレート）を用い、検査対象粉末に定速度ビュレットで滴定し、粘度特性の変化をトルク検出器によって測定する。そして、発生した最大トルクの70%のトルクに対応する、検査対象粉末の単位重量当りの試薬液体の添加量をDBP吸収量 (mL/100g) とする。DBP吸収量の測定器としては、例えば、株式会社あさひ総研の吸収量測定装置S410を使用するとよい。かかるDBP吸収量は、正極活物質層に含浸した電解液がどの程度、正極活物質に吸収され得るかを示している。すなわち、DBP吸収量が高ければ高いほど、正極活物質層に含浸した電解液が、正極活物質に吸収され易いことを示している。

[0049] 本実施形態に係るリチウム二次電池100では、電池ケース50に收容された非水電解液のうち、捲回電極体80の外部に存在する余剰電解液量Aと、捲回電極体80に含浸されている電極体内電解液量Bとの液量比A/Bが、0.05~0.2である。また、正極シート10が備える正極活物質のDBP吸収量が、30 (mL/100g) 以上である。

[0050] かかる構成によれば、電極体80の外部に存在する余剰電解液量Aと、電極体80に含浸されている電極体内電解液量Bとの比A/Bが0.05~0.2であるので、電極体80の外部でフリーの状態が存在する余剰電解液量が多くなり、充放電の繰り返しによって電極体80に液枯れが生じた場合でも、余剰電解液から電解液を適宜補充することで、電極体内電解液量を速やかに回復することができる。そのため、特に高温（例えば60℃付近）での充放電サイクルに伴う容量劣化を少なくすることができる。

[0051] ここで、単純に余剰電解液量を増やすだけでは、特に低温（例えば-15℃付近）でのハイレート充放電サイクルにともなう性能劣化が生じることが

後述する試験例により確かめられた。余剰電解液量が増えると低温ハイレート充放電サイクル劣化が生じる理由は必ずしも明らかではないが、余剰電解液量が増えるほど、正極からリチウムイオンが外部に抜けやすくなるため、正極活物質層 14 中のリチウムイオンが不足することが原因として推定される。

[0052] そこで、本実施形態では、正極シート 10 が備える正極活物質の DBP 吸収量を 30 (ml / 100 g) 以上にする。かかる所定値以上の DBP 吸収量を満足する正極活物質を用いることにより、正極活物質層 14 に含浸した非水電解液が、正極活物質に吸収されやすく、この正極活物質層 14 では液枯れ（イオン不足）が生じ難い。このため、上記余剰電解液を有する構成であるにも拘わらず、特に低温でのハイレート充放電サイクルに伴う性能劣化を抑制することができる。

[0053] 上記液量比 (A/B) としては、概ね 0.05 ~ 0.2 が適当であり、好ましくは 0.068 ~ 0.19 である。上記液量比 (A/B) が小さすぎると、液枯れの際に電極体内電解液量を速やかに回復できず、高温サイクル時に性能劣化が生じる場合がある。一方、上記液量比 (A/B) が大きすぎると、低温ハイレートサイクル特性が低下することがある。高温サイクル特性を良好にする観点からは、上記液量比 (A/B) は、0.05 以上が適当であり、好ましくは 0.068 以上であり、特に好ましくは 0.14 以上である。一方、低温ハイレートサイクル特性を良好にする観点からは、上記液量比 (A/B) は 0.2 以下が適当であり、好ましくは 0.19 以下であり、特に好ましくは 0.14 以下である。高温サイクル特性と低温ハイレートサイクル特性を両立させる観点からは、上記液量比 (A/B) は 0.05 ~ 0.2 が適当であり、好ましくは 0.068 ~ 0.19 であり、特に好ましくは 0.1 ~ 0.15 である。

[0054] また、上記正極活物質の DBP 吸収量としては、30 (ml / 100 g) ~ 50 (ml / 100 g) が適当であり、好ましくは 36 (ml / 100 g) ~ 50 (ml / 100 g) であり、特に好ましくは 40 (ml / 100 g)

）～45（m l／100 g）である。DBP吸収量が30（m l／100 g）を下回る正極活物質を使用する場合は、低温ハイレートサイクル劣化を抑制する効果が十分に得られないことがある。一方、DBP吸収量が50（m l／100 g）を上回ると、得られる正極活物質層の密着性が悪く、電池製造過程時に下地の正極集電体から剥離したり、充放電サイクル時に性能劣化が起こり易くなったりすることがある。

[0055] 以下、本発明を試験例に基づいてさらに詳細に説明する。この試験例では、正極活物質のDBP吸収量、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）が、リチウム二次電池のサイクル特性にどのような影響を与えるかを調べた。

[0056] かかる試験例では、正極活物質について、 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表わされる組成の活物質粒子を用いた。ただし、活物質粒子の生成処理を工夫し、活物質粒子の二次粒子において、中空形状にしたり、球形に近い粒子にしたり、異形状の粒子にしたりして、互いに構造が異なる正極活物質を用意した。正極活物質は、このような構造上の違いによりDBP吸収量（m l／100 g）に差が生じる。ここでは、DBP吸収量がそれぞれ、「26（m l／100 g）」、「30（m l／100 g）」、「36（m l／100 g）」、「45（m l／100 g）」、「54（m l／100 g）」である正極活物質を用意した。

[0057] そして、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）を変えて、試験用のリチウム二次電池を作製した。そして、当該試験用電池を用いてサイクル試験を行い、上述した正極活物質のDBP吸収量、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）が、電池性能に与える影響を評価した。

[0058] <例1>

[正極シート]

本例では、正極活物質として、DBP吸収量26（m l／100 g）、平均粒径6 μm 程度の $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粉末を用いた。まず、正極活物質としての $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粉末と、導電材としてのアセチ

レンブラック（ＡＢ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、これらの材料の質量比が８７：１０：３となるようにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）中で混合して、正極活物質層形成用ペーストを調製した。この正極活物質層形成用ペーストを、長尺シート状の厚み１５μｍのアルミニウム箔の両面に帯状に塗布して乾燥することにより、正極集電体１２の両面に正極活物質層１４が設けられた正極シート１０を作製した。正極活物質層１４の目付け量（塗布量）は、両面合わせて約３０ｍｇ／ｃｍ^２（固形分基準）となるように調節した。乾燥後、正極活物質層１４の空孔率が約３０％となるようにプレスした。

[0059] [負極シート]

負極活物質としては、平均粒径１０μｍ程度のグラファイト粉末を用いた。まず、負極活物質としてのグラファイト粉末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ス（ＣＭＣ）とを、これらの材料の質量比が９８：１：１となるように水に分散させて負極活物質層用ペーストを調製した。この負極活物質層用ペーストを厚み２０μｍの長尺シート状の銅箔（負極集電体２２）の両面に塗布し、負極集電体２２の両面に負極活物質層２４が設けられた負極シート２０を作製した。負極活物質層２４の目付け量（塗布量）は、両面合わせて約２５ｍｇ／ｃｍ^２（固形分基準）となるように調節した。乾燥後、負極活物質層２４の空孔率が約３５％となるようにプレスした。

[0060] [リチウム二次電池]

正極シート１０及び負極シート２０を２枚のセパレータシート（多孔質ポリプロピレン）４０を介して捲回し、該捲回した捲回体を側面方向から押しつぶすことによって扁平状の捲回電極体８０を作製した。このようにして得られた捲回電極体８０を非水電解液とともに電池ケース５０に収容し、電池ケース５０の開口部を気密に封口した。非水電解液としてはエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを３：４：３の体積比で含む混合溶媒に支持塩としてのＬ

i P F₆を約1 m o l /リットルの濃度で含有させた非水電解液を使用した。その後、常法により初期充放電処理（コンディショニング）を行って試験用のリチウム二次電池を得た。

また、本例では、捲回電極体80の外部に存在する余剰電解液量Aと、捲回電極体80に含浸している電極体内電解液量Bとの比A/Bが、それぞれ異なるリチウム二次電池を作製した。具体的には、余剰電解液量/電極体内電解液量比（A/B）がそれぞれ、「0.008」、「0.068」、「0.142」、「0.19」、「0.275」となるリチウム二次電池を計5種類作製した。余剰電解液量/電極体内電解液量比（A/B）は、電池ケース50に注液する非水電解液量を変えることにより調整した。余剰電解液量Aおよび電極体内電解液量Bの測定方法については前述の通りである。

[0061] <例2>

DBP吸収量30（m l / 100 g）、平均粒径6 μ m程度の正極活物質粒子を用いたこと以外は、例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0062] <例3>

DBP吸収量36（m l / 100 g）、平均粒径6 μ m程度の正極活物質粒子を用いたこと以外は、例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0063] <例4>

DBP吸収量45（m l / 100 g）、平均粒径6 μ m程度の正極活物質粒子を用いたこと以外は、例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0064] <例5>

DBP吸収量54（m l / 100 g）、平均粒径6 μ m程度の正極活物質粒子を用いたこと以外は、例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0065] [初期容量の測定]

以上のように得られた各例の試験用リチウム二次電池について、初期容量を測定した。まず、25℃の環境雰囲気下において、電流1 C、電圧4.1 Vの定電流定電圧方式で充電時間が3時間となるまで充電した。10分間の休止後、かかる充電後の電池を、25℃において、3 Vまで1/3 Cの定電

流で放電時間が6時間となるまで放電し、10分間の休止後、さらに、電流1/3C、電圧3Vの定電流定電圧方式で放電時間が4時間となるまで放電した。このときの放電容量を初期容量として測定した。

[0066] [初期抵抗の測定]

また、各例の試験用リチウム二次電池について、初期抵抗を測定した。まず、25℃の環境雰囲気下において、定電流定電圧(CC-CV)充電によって各電池をSOC(State of Charge)60%の充電状態に調整した。その後、25℃にて、0.3C、1C、3Cの電流値で10秒間の放電を行い、放電開始から10秒後の電圧値を測定した。各測定点(電流値(I)、電圧値(V))をI-V特性グラフ(横軸(X軸)がI、縦軸(Y軸)がVのグラフ)上にプロットし、各点を通る近似直線を引き、その近似直線の傾きから初期抵抗値を算出した。

[0067] [高温サイクル試験]

また、各例の試験用リチウム二次電池のそれぞれに対し、60℃の温度雰囲気中で充放電を繰り返すサイクル試験を行った。具体的には、60℃の恒温槽内において、2Cで定電流によって4.1VまでCC充電を行い、次いで、2Cで3.0VまでCC放電を行い、10分間休止するという充放電サイクルを5000回連続して繰り返した。かかる充放電サイクル試験後における放電容量を、上述した初期容量の測定と同じ条件で測定した。そして、充放電サイクル試験後の放電容量と初期容量とから容量維持率(「充放電サイクル試験後の放電容量/初期容量」×100)を算出した。その結果を表1に示す。図5は余剰電解液量/電極体内電解液量比(A/B)と容量維持率との関係を示すグラフである。

[0068]

[表1]

表 1

<60°Cサイクル特性_容量維持率(%)>

		例1	例2	例3	例4	例5
DBP吸収量(ml/100g)		26	30	36	45	54
電解液量比 A/B	0.008	73	73	72	73	65
	0.068	77	78	79	79	66
	0.142	80	84	84	85	67
	0.19	85	86	87	86	65
	0.275	87	87	88	88	66

[0069] 図5及び表1から明らかなように、例1～4に係る電池では、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）が増えるに従い容量維持率が増大傾向になった。ここで供試した電池の場合、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）を0.068以上にすると容量維持率が77%を超えた。特に余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）を0.142以上にすることによって、80%以上という極めて高い容量維持率を達成できた。この結果から、余剰電解液量／電極体内電解液量比（A／B）は概ね0.05以上が適当であり、0.068以上が好ましく、0.142以上が特に好ましい。なお、DBP吸収量54（ml/100g）の正極活物質を用いた例5の電池は、正極活物質層をプレスした際にシワや剥離が発生した。そのため、他の例1～4に比べてサイクル後の容量維持率が著しく悪化した。この結果から、正極活物質のDBP吸収量は、概ね50（ml/100g）以下にすることが好ましい。

[0070] [低温ハイレートサイクル試験]

さらに、別途各例に係る試験用リチウム二次電池を作製し、-15°Cの温度雰囲気ではイレート充放電を繰り返すサイクル試験を行った。具体的には、-15°Cの恒温槽内において、20°Cで20秒間のCC放電を行い、20°Cで20秒間のCC充電を行うハイレート充放電サイクルを5000回連続して繰り返した。かかる充放電サイクル試験後におけるIV抵抗を、上述した初期抵抗の測定と同じ条件で測定した。そして、充放電サイクル試験後のIV抵抗と初期抵抗とから抵抗上昇率（「充放電サイクル試験後のIV抵抗

／初期抵抗」×１００）を算出した。その結果を表２、図６及び図７に示す。図６は余剰電解液量／電極体内電解液量比（Ａ／Ｂ）と抵抗上昇率との関係を示すグラフであり、図７は正極活物質のＤＢＰ吸収量と抵抗上昇率との関係を示すグラフである。

[0071] [表2]

表 2

<-15℃ハイレートサイクル特性 抵抗上昇率(%)>

		例1	例2	例3	例4	例5
DBP吸収量(ml／100g)		26	30	36	45	54
電解液量比 A／B	0.008	100	99	99	98	115
	0.068	113	107	103	101	130
	0.142	131	115	109	103	145
	0.19	145	124	115	105	157
	0.275	185	170	145	135	198

[0072] 図６及び表２に示すように、例１～５に係る電池では、余剰電解液量／電極体内電解液量比（Ａ／Ｂ）が増えるに従い抵抗上昇率が増大傾向になった。ここで供試した電池の場合、余剰電解液量／電極体内電解液量比（Ａ／Ｂ）が０．２を超えると抵抗上昇率が顕著に増大した。この結果から、余剰電解液量／電極体内電解液量比（Ａ／Ｂ）は概ね０．２以下が適当であり、０．１９以下が特に好ましい。

[0073] また、図６及び図７に示すように、余剰電解液量／電極体内電解液量比（Ａ／Ｂ）が同じ値の場合、ＤＢＰ吸収量を３０～４５（ｍｌ／１００ｇ）とした例２～例４に係る電池は、例１、５に係る電池に比べて、ハイレートサイクル後の抵抗上昇率が低かった。即ち、ＤＢＰ吸収量を３０～４５（ｍｌ／１００ｇ）にすることによって、余剰電解液量の増大に伴う抵抗上昇が抑制されることが確認できた。この結果から、ＤＢＰ吸収量は概ね３０（ｍｌ／１００ｇ）～５０（ｍｌ／１００ｇ）が適当であり、３０（ｍｌ／１００ｇ）～４５（ｍｌ／１００ｇ）が特に好ましい。

[0074] なお、上述したように、余剰電解液量を有する電池において、低温ハイレートサイクル特性を良好にするには、正極活物質のＤＢＰ吸収量を３０（ｍｌ／１００ｇ）以上にすることが有効である。しかし、中実の粒子からなる

正極活物質では、正極活物質のDBP吸収量を大きくするのに限界がある。このため、正極活物質層のDBP吸収量を30 (ml / 100 g) にするには、それに適した正極活物質の選定が重要になる。

[0075] そこで、本発明者は、正極活物質自体に空孔があり、正極活物質層のDBP吸収量を増大させる正極活物質を選択することを検討した。

[0076] 例えば、正極活物質は、図8に示すように、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子66が複数集合した二次粒子64で形成されていてもよい。この場合、例えば、二次粒子64に中空部62が形成された正極活物質60aを用いてもよい。図8に示す形態においては、望ましくは二次粒子64において一次粒子66間に図示されない程度の微細の細孔が多数形成されており、中空部62に非水電解液が浸み込みうるように構成するとよい。これにより、正極活物質60aのDBP吸収量を30 (ml / 100 g) 以上に容易に調整することができる。以下、かかる中空部62を有する正極活物質60aの構造を適宜に「中空構造」という。

[0077] また、他の形態として、例えば、図9に示すように、正極活物質60bは、さらに、中空部62と外部とを繋げるように、二次粒子64を貫通した貫通孔68を有していてもよい。以下、かかる貫通孔68を有する正極活物質60bの構造を、適宜に「孔開き中空構造」という。かかる正極活物質60bによれば、貫通孔68を通して中空部62と外部とで電解液が行き来し易くなり、中空部62の電解液が適当に入れ替わる。このため、中空部62内で電解液が不足する液枯れが生じ難い。このため、中空部62内部で、正極活物質60bの一次粒子66がより活発に活用され得る。このため、正極活物質60bのDBP吸収量を30 (ml / 100 g) 以上に調整し得るとともに、電池性能をさらに向上させることができる。

[0078] この場合、貫通孔68の開口幅kが平均0.01 μ m以上であるとよい。これにより、中空部62の内部に、より確実に電解液が入り込み、上記の効果が得られ易くなる。また、貫通孔68の開口幅kが平均2.0 μ m以下であるとよい。ここで、貫通孔68の開口幅kとは、活物質粒子の外部から二

次粒子を貫通して中空部 62 に至る経路の中で、最も貫通孔 68 が狭い部分における差渡し長さ（貫通孔 68 の内径）をいう。なお、中空部 62 に複数の貫通孔 68 がある場合には、複数の貫通孔 68 のうち、最も大きい開口幅 k を有する貫通孔 68 で評価するとよい。また、貫通孔 68 の開口幅 k は平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは平均 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは平均 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0079] また、貫通孔 68 の数は、正極活物質 60b の一粒子当たり平均 1～20 個程度でもよく、より好ましくは、平均 1～5 個程度でもよい。かかる構造の正極活物質 60b によると、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。なお、孔開き中空構造の正極活物質 60b の貫通孔 68 の数は、例えば、任意に選択した少なくとも 10 個以上の活物質粒子について一粒子当たりの貫通孔数を把握し、それらの算術平均値を求めるとよい。かかる孔開き中空構造の正極活物質 60b を製造する方法は、例えば、原料水酸化物生成工程、混合工程、焼成工程を含んでいるとよい。

[0080] ここで、原料水酸化物生成工程は、遷移金属化合物の水性溶液にアンモニウムイオンを供給して、遷移金属水酸化物の粒子を水性溶液から析出させる工程である。水性溶液は、リチウム遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素の少なくとも一つを含んでいるとよい。さらに、原料水酸化物生成工程は、 $\text{pH} 12$ 以上かつアンモニウムイオン濃度 25 g/L 以下で水性溶液から遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と、その析出した遷移金属水酸化物を $\text{pH} 12$ 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上で成長させる粒子成長段階とを含んでいるとよい。

[0081] また、混合工程は、原料水酸化物生成工程で得られた遷移金属水酸化物の粒子とリチウム化合物とを混合して未焼成の混合物を調製する工程である。また、焼成工程は、混合工程で得られた混合物を焼成して活物質粒子を得る工程である。かかる製造方法によると、孔空き中空構造の正極活物質 60b を適切に製造することができる。

[0082] また、この場合、焼成工程は、最高焼成温度が $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ とな

るように行うとよい。このことによって、上記一次粒子を十分に焼結させることができるので、所望の平均硬度を有する活物質粒子が好適に製造され得る。この焼成工程は、例えば、中空部 62 および貫通孔 68 以外の部分では一次粒子の粒界に実質的に隙間が存在しない二次粒子が形成されるように行うことが好ましい。

[0083] また、焼成工程は、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T_1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下であって且つ第一焼成段階における焼成温度 T_1 よりも高い温度 T_2 で焼成する第二焼成段階とを含んでもよい。

[0084] ここに開示される活物質粒子製造方法の好ましい一態様では、焼成工程が、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T_1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下であって且つ第一焼成段階における焼成温度 T_1 よりも高い温度 T_2 で焼成する第二焼成段階とを含む。これら第一および第二の焼成段階を含む態様で上記混合物を焼成することにより、ここに開示される好ましい孔開き中空構造を有する活物質粒子が適切に製造され得る。また、例えば、焼成工程を適当に工夫することによって、同様の方法により、図 8 に示すような「中空構造」の正極活物質 60a を得ることもできる。

[0085] また、正極活物質 60a、60b の BET 比表面積は、 $0.5 \sim 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。このような BET 比表面積を満たす正極活物質は、リチウム二次電池の正極に用いられて、より高い性能を安定して発揮する電池を与えるものであり得る。例えば、内部抵抗が低く（換言すれば、出力特性が良く）、且つ充放電サイクル（特に、ハイレートでの放電を含む充放電サイクル）によっても抵抗の上昇の少ないリチウム二次電池が構築され得る。

[0086] 上述した「中空構造」の正極活物質 60a や「孔開き中空構造」の正極活物質 60b は、BET 比表面積が $0.5 \sim 1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ である正極活物質の好適な一形態となり得る。

- [0087] また、「中空構造」の正極活物質 60a や「孔開き中空構造」の正極活物質 60b は、一次粒子をスプレードライ法で造粒することにより得られた二次粒子（内部に微小な空孔を有する多孔質の二次粒子）に比べて、高硬度なものであり得る。例えば、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の平面ダイヤモンド圧子を使用して負荷速度 $0.5\text{ mN/秒} \sim 3\text{ mN/秒}$ の条件で行われるダイナミック硬度測定において、平均硬度が 0.5 MPa 以上であり得る。
- [0088] ここに開示される活物質粒子の他の好ましい一態様では、中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b の平均硬度は、概ね 0.5 MPa 以上である。ここで、平均硬度とは、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の平面ダイヤモンド圧子を使用して負荷速度 $0.5\text{ mN/秒} \sim 3\text{ mN/秒}$ の条件で行われるダイナミック硬度測定により得られる値をいう。このように、図 8 や図 9 に示すような中空構造であって且つ平均硬度の高い（換言すれば、形状維持性の高い）活物質粒子は、より高い性能を安定して発揮する電池を与えるものであり得る。このため、例えば、充放電サイクル（特に、低温ハイレートでの充放電を含む充放電サイクル）によっても抵抗の上昇の少ないリチウム二次電池を構築するのに寄与し得る。
- [0089] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、ニッケルを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。また、中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。
- [0090] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、例えば、平均粒径が凡そ $3\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲が好ましい。また、孔開き中空構造の正極活物質 60b の貫通孔 68 の平均開口サイズは、正極活物質 60b の平均粒径の $1/2$ 以下であることが好ましい。かかる正極活物質 60b は、上記平均開口サイズが適切な範囲にあるので、孔開き中空構造を有することによる電池性能向上効果を適切に発揮しつつ、所望の平均硬度を容易に確保することができる。したがって、良好な電池性能を

より安定して発揮することができる。

[0091] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、二次粒子 64 に中空部 62 が形成されているため、正極活物質の DBP 吸収量を 30～50 (ml / 100g) に調整することができる。そのため、余剰電解液量／電極体内電解液量比 (A/B) を大きくした電池において、低温ハイレートサイクル特性を良好にすることができる。

[0092] 以上、リチウム二次電池の正極活物質層 14 に含まれる正極活物質として、適当な正極活物質の一例を挙げたが、本発明に係るリチウム二次電池の正極活物質としては、上記に特に限定されない。

[0093] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

[0094] ここで開示されるいずれかの非水電解液二次電池は、高温での充放電サイクルに伴う容量劣化が少なく、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクルに伴う抵抗上昇も好ましく抑制されることから、車両に搭載される非水電解液二次電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、図 10 に示すように、ここに開示される非水電解液二次電池 100 を備える車両 1 が提供される。特に、該電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

[0095] また、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、50A 以上（例えば 50A～250A）、さらには 100A 以上（例えば 100A～200A）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定される非水電解液二次電池；理論容量が 1Ah 以上（さらには 3Ah 以上）の大容量タイプであって 10C 以上（例えば 10C～50C）さらには 20C 以上（例えば 20C～40C）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定される非水電解液二次電池；等が例示される。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の構成によれば、高温での充放電サイクル特性に優れ、なおかつ低温でのハイレート充放電サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供

することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 正極及び負極を備える電極体と、
前記電極体を非水電解液とともに収容する電池ケースと
を備え、
前記電池ケースに収容された非水電解液のうち、前記電極体の外部
に存在する余剰電解液量（A）と、前記電極体内に含浸されている電
極体内電解液量（B）との液量比（ A/B ）が、 $0.05 \sim 0.2$ で
あり、かつ、
前記正極が備える正極活物質のDBP吸収量が、 30 (ml/100 g) 以上である、非水電解液二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質のDBP吸収量が、 50 (ml/100 g) 以下で
ある、請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 前記液量比（ A/B ）が、 $0.068 \sim 0.19$ である、請求項1
または2に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 前記非水電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、及び
 LiAsF_6 から選択された支持塩を環状カーボネートと鎖状カーボネ
ートとからなる混合溶媒に $0.7 \sim 1.6 \text{ mol/L}$ 溶解して調製さ
れている、請求項1～3の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項5] 前記正極活物質は、
リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、前
記二次粒子に形成された中空部と、前記中空部と外部とを繋げるよう
に、前記二次粒子を貫通した貫通孔とを有する、請求項1～4の何れ
か一つに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項6] 前記正極活物質は、直径 $50 \mu\text{m}$ の平面ダイヤモンド圧子を使用し
て負荷速度 $0.5 \text{ mN/秒} \sim 3 \text{ mN/秒}$ の条件で行われるダイナミッ
ク硬度測定において、平均硬度が 0.5 MPa 以上である、請求項5
に記載された非水電解液二次電池。
- [請求項7] 前記貫通孔の開口幅が平均 $0.01 \mu\text{m}$ 以上である、請求項5また

は6に記載された非水電解液二次電池。

[請求項8] 前記貫通孔の開口幅が平均 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項5～7の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。

[請求項9] 前記正極活物質は、ニッケルを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である、請求項1～8の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。

[請求項10] 前記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である、請求項1～9の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。

[請求項11] 前記正極は、シート状の正極集電体上に正極活物質層が付与されて成るシート状の正極であり、

前記負極は、シート状の負極集電体上に負極活物質層が付与されて成るシート状の負極であり、

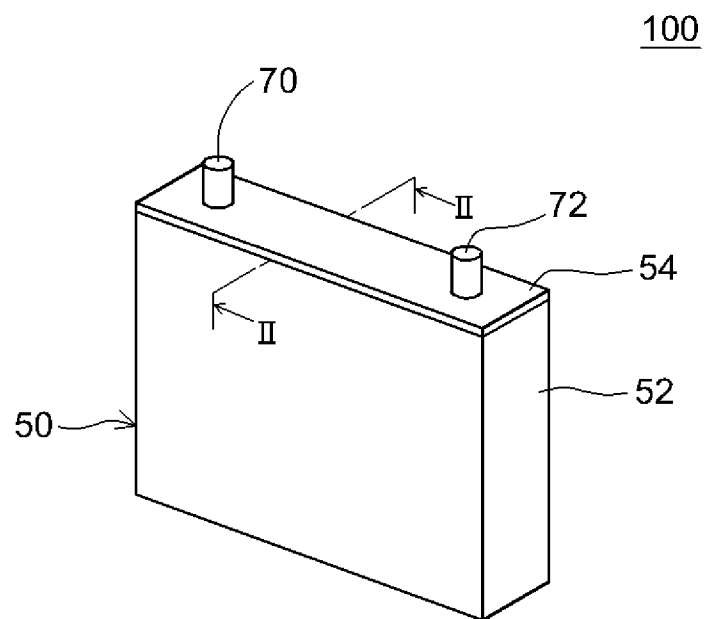
前記電極体は、前記シート状正極と前記シート状負極とがセパレータを介して捲回されて成る捲回電極体である、請求項1～10の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。

[請求項12] 10C 以上のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用される、請求項1～11の何れか一つに記載の非水電解液二次電池。

[請求項13] 請求項1～12の何れか一つに記載の非水電解液二次電池により構成された、車両駆動用非水電解液二次電池。

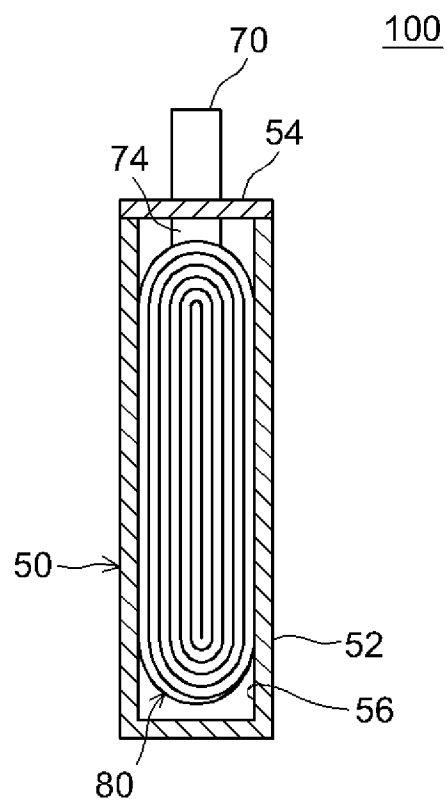
[図1]

FIG.1



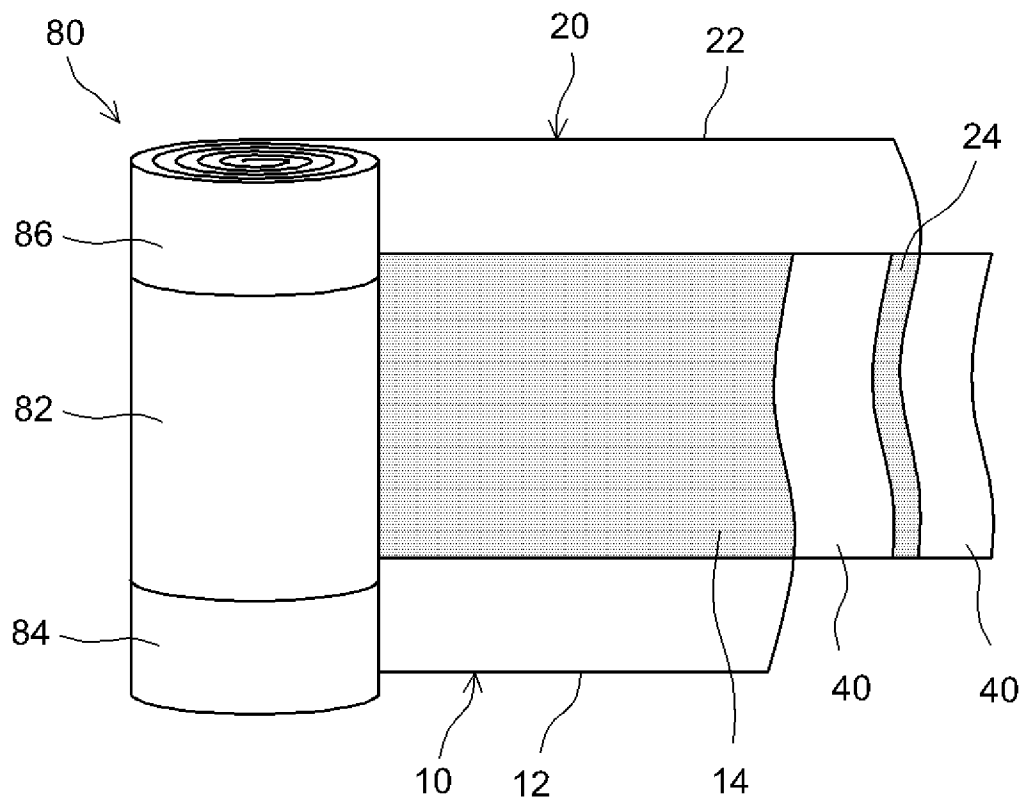
[図2]

FIG.2



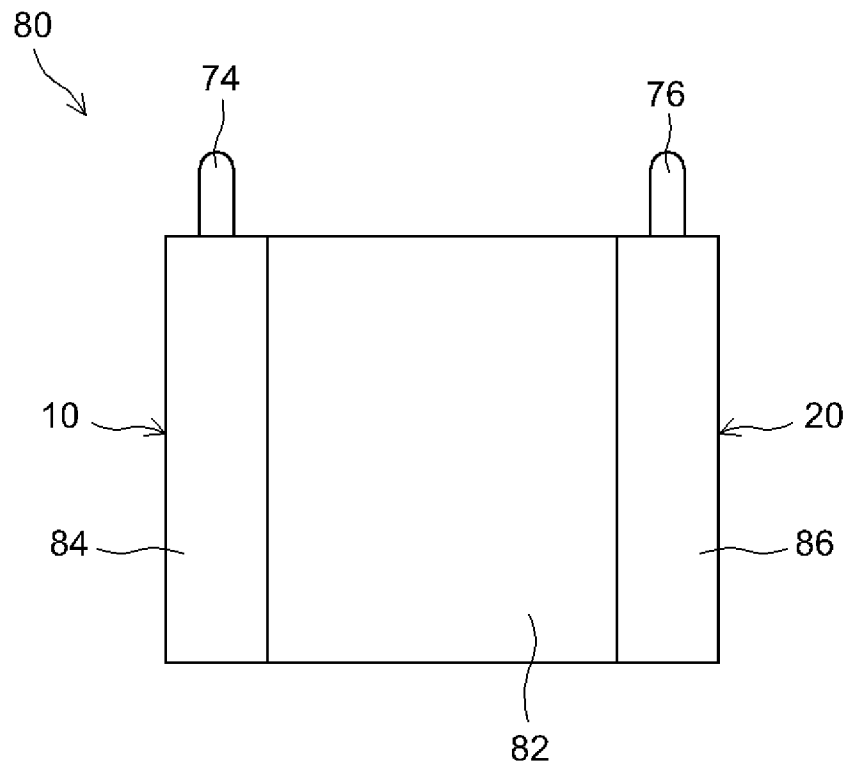
[図3]

FIG.3



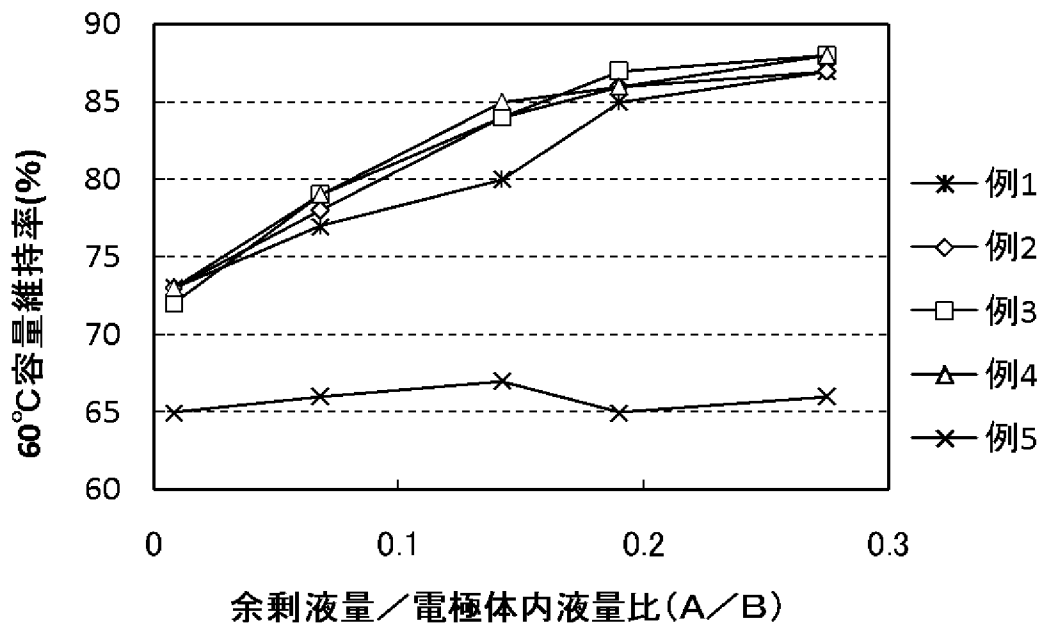
[図4]

FIG.4



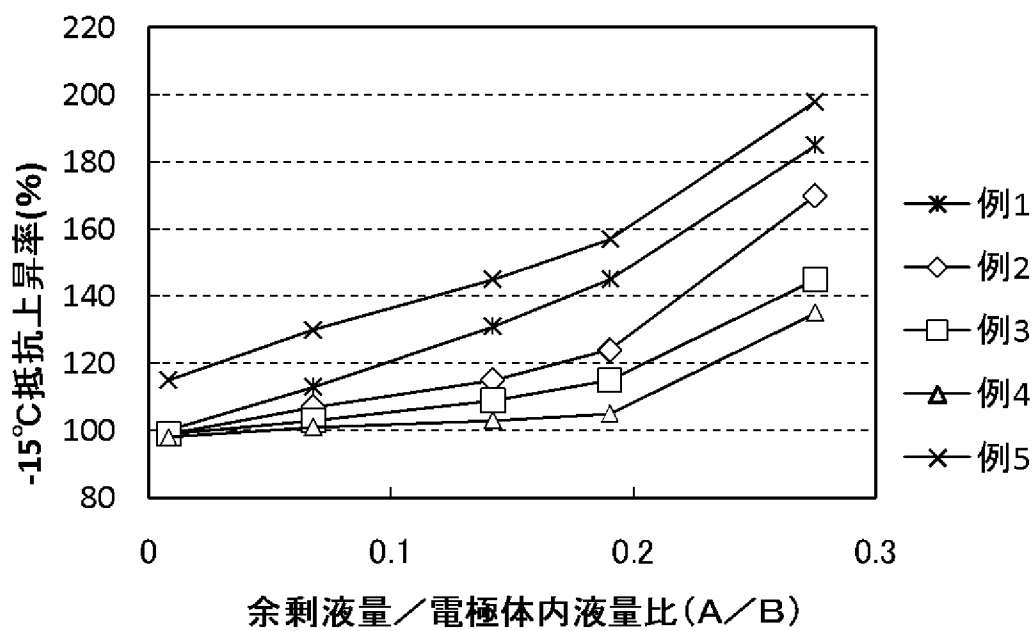
[図5]

FIG.5



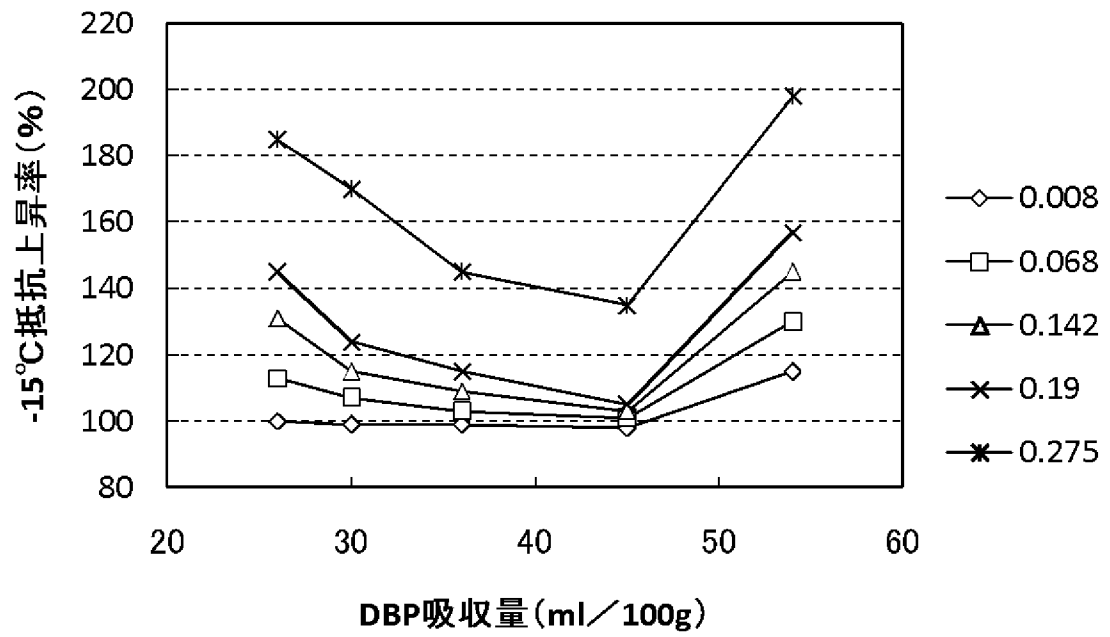
[図6]

FIG.6



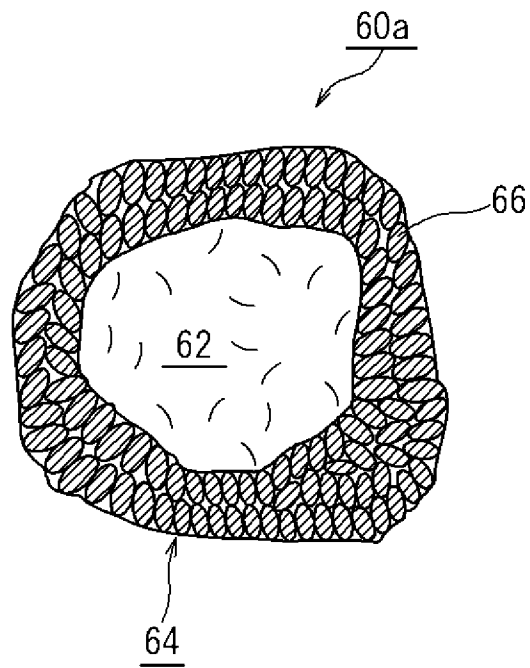
[図7]

FIG.7



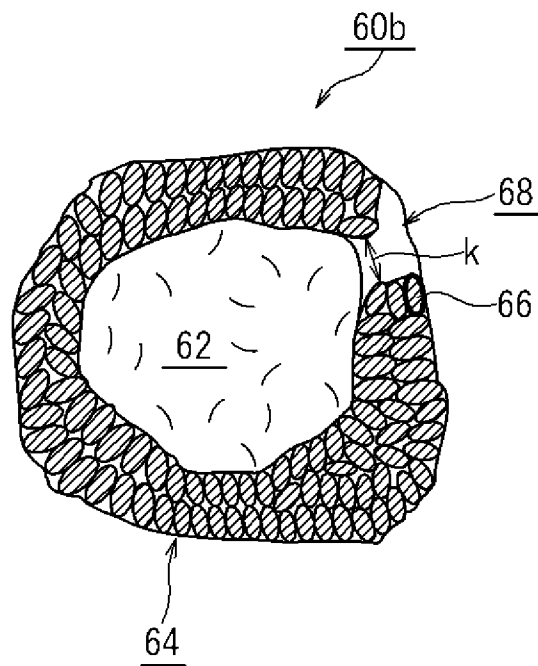
[図8]

FIG.8



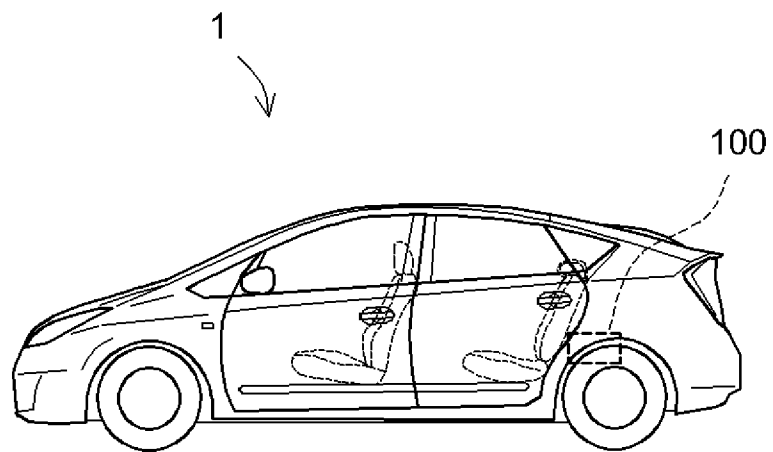
[図9]

FIG.9



[図10]

FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(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)

H01M10/052, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y A	JP 2009-193805 A (Panasonic Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), claim 1; paragraphs [0011], [0016], [0017], [0031], [0032]; table 1; fig. 1 (Family: none)	1-4, 9-13 5-8
Y A	JP 2000-082496 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 March 2000 (21.03.2000), paragraph [0052] (Family: none)	1-4, 9-13 5-8
A	JP 2007-123238 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraph [0076] & US 2009/0291355 A1 & EP 1947710 A1 & WO 2007/037145 A1 & KR 10-2008-0049074 A & CN 101278421 A	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
25 May, 2011 (25.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054958

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 2008-047400 A (Sony Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraph [0033] (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. H01M10/052 (2010.01) i, H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/505 (2010.01) i, H01M4/525 (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. H01M10/052, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2009-193805 A (パナソニック株式会社) 2009.08.27,	1-4, 9-13
A	【請求項1】、【0011】、【0016】、【0017】、【0031】、【0032】、【表1】、 【図1】 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 2000-082496 A (三菱化学株式会社) 2000.03.21, 【0052】	1-4, 9-13
A	(ファミリーなし)	5-8

☒ 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 5 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

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)

富士 美香

4 X

9 2 7 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 2007-123238 A (三洋電機株式会社) 2007. 05. 17, 【0076】 & US 2009/0291355 A1 & EP 1947710 A1 & WO 2007/037145 A1 & KR 10-2008-0049074 A & CN 101278421 A	1-13
A	JP 2008-047400 A (ソニー株式会社) 2008. 02. 28, 【0033】 (ファミリーなし)	1-13