(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2022-12289
(P2022-12289A)
(43)公開日　令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01M 10/0587(2010.01)		H01M	10/0587		5H029
H01M 10/052(2010.01)		H01M	10/052		5H030
H01M 4/38 (2006.01)		H01M	4/38	Z	5H050
H01M 4/36 (2006.01)		H01M	4/36	E	
H01M 10/48 (2006.01)		H01M	10/48	P	

審査請求　未請求　請求項の数　12　ＯＬ　（全23頁）

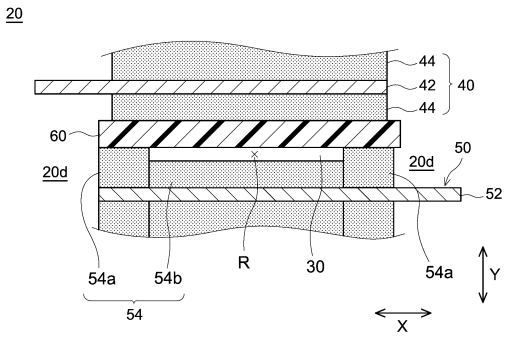
(21)出願番号　特願2020-114022(P2020-114022)
(22)出願日　令和2年7月1日(2020.7.1)

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　100117606
弁理士　安部 誠
(74)代理人　100136423
弁理士　大井 道子
(74)代理人　100121186
弁理士　山根 広昭
(72)発明者　吉岡 政裕
愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　竹林 義友
愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　非水電解液二次電池および電池モジュール

(57)【要約】
【課題】電極体内部での非水電解液の不足を適切に防止し、非水電解液二次電池の電池性能を好適な状態に維持する。
【解決手段】ここに開示される非水電解液二次電池は、電極体２０と非水電解液３０とを備えている。かかる電極体２０は、当該電極体２０の内外を非水電解液３０が流通する際の流路である電解液流通路２０ｄを備えている。そして、負極合材層５４のうち、電解液流通路２０ｄと接する領域を堰止部５４ａとし、堰止部５４ａよりも中央側に位置する領域を保液部５４ｂとしたとき、堰止部５４ａは、保液部５４ｂに含まれる負極活物質と比べて、正極活物質に対する電位が高く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が大きい負極活物質を含有する。これによって、堰止部５４ａが膨張する充電状態において、堰止部５４ａによって電解液流通路２０ｄを閉塞させることができるため、非水電解液３０の流出を抑制できる。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極、負極およびセパレータが重ねられた電極体と、前記電極体の内部に浸透した非水電解液と、を備える非水電解液二次電池であって、
前記正極は、正極活物質を含有する正極合材層が帯状の正極集電箔の表面に塗工されることによって形成されており、
前記負極は、負極活物質を含有する負極合材層が帯状の負極集電箔の表面に塗工されることによって形成されており、
前記電極体は、当該電極体の内外を前記非水電解液が流通する際の流路である電解液流通路を備えており、
前記負極合材層のうち、前記電解液流通路と接する領域を堰止部とし、前記堰止部よりも中央側に位置する領域を保液部としたとき、
前記堰止部は、前記保液部に含まれる負極活物質と比べて、前記正極活物質に対する電位が高く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が大きい負極活物質を含有することを特徴とする、非水電解液二次電池。
【請求項２】
前記正極合材層は、リチウム（Ｌｉ）を含む正極活物質を含有する、請求項１に記載の非水電解液二次電池。
【請求項３】
前記保液部は、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質を含有する、請求項２に記載の非水電解液二次電池。
【請求項４】
前記堰止部は、前記リチウムに対する電位が０．１Ｖ以上である負極活物質を含有する、請求項３に記載の非水電解液二次電池。
【請求項５】
前記堰止部は、前記ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が１５０％以上である負極活物質を含有する、請求項３または４に記載の非水電解液二次電池。
【請求項６】
前記堰止部は、ケイ素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）からなる群から選択される少なくとも一種を含む金属系活物質を含有する、請求項３～５のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。
【請求項７】
前記堰止部は、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質と、前記金属系活物質とを混合した負極活物質を含む、請求項６に記載の非水電解液二次電池。
【請求項８】
前記堰止部における前記負極活物質の総量に対する前記金属系活物質の含有量が０．５ｗｔ％以上３．０ｗｔ％以下である、請求項７に記載の非水電解液二次電池。
【請求項９】
前記電極体は、前記正極、前記負極および前記セパレータが巻き重ねられた捲回電極体であり、捲回軸方向の両側面に前記電解液流通路を備え、
前記堰止部は、前記負極合材層の捲回軸方向の両端部に形成されている、請求項１～８のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池。
【請求項１０】
外部機器と電気的に接続された電源と、当該電源の充放電を制御する制御部とを備えた電池モジュールであって、
前記電源は、請求項１～９のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池を少なくとも一つ備え、
前記制御部は、
前記電源のハイレート劣化を検出する劣化検出部と、
前記電源のＳＯＣを測定するＳＯＣ測定部と、

前記電源の充放電を制御することで前記ＳＯＣを調節するＳＯＣ調節部と
を備え、
前記ＳＯＣ調節部は、
前記劣化検出部の検出結果に基づいて前記ハイレート劣化が生じていないと判断している間、前記保液部よりも前記堰止部が厚くなるように前記電源のＳＯＣを維持し、かつ、
前記劣化検出部の検出結果に基づいて前記ハイレート劣化が生じたと判断した際に、前記保液部よりも前記堰止部が薄くなるように前記電源のＳＯＣを低下させる、電池モジュール。
【請求項１１】
前記ＳＯＣ測定部は、前記電源の充放電における電流値を積算することによって、当該電源のＳＯＣを測定する、請求項１０に記載の電池モジュール。
【請求項１２】
前記劣化検出部は、前記電源のハイレート劣化を数値化した評価値Ｄを算出し、
前記ＳＯＣ調節部は、
前記評価値Ｄの積算値ΣＤが劣化判定基準値ＴＤ１を下回っている間、前記保液部よりも前記堰止部が厚くなるように前記電源のＳＯＣを調節し、
前記評価値Ｄの積算値ΣＤが前記劣化判定基準値ＴＤ１を上回った際に、前記保液部よりも前記堰止部が薄くなるように前記電源のＳＯＣを低下させる、請求項１０または１１に記載の電池モジュール。
【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と、当該非水電解液二次電池を備えた電池モジュールに関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、軽量かつエネルギー密度が高いため、パソコン、携帯端末等に搭載されるポータブル電源や、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＶ）等に搭載される車両駆動用電源などに広く用いられている。かかる非水電解液二次電池は、正極および負極を有する電極体と、当該電極体の内部に浸透した非水電解液とを備えている。また、かかる二次電池の電極（正極および負極）は、それぞれ、電極活物質を含む電極合材層を備えている。これらの電極活物質は、電荷担体（例えば、Ｌｉイオン）を挿入／脱離可能な粒状材料である。一例として、負極側の電極活物質（負極活物質）には、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質や、ケイ素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）等を含む金属系活物質などが用いられる。特許文献１には、金属系活物質である酸化ケイ素（ＳｉＯ）を負極活物質として含む非水電解液二次電池の一例が開示されている。
【０００３】
ところで、この種の非水電解液二次電池では、充放電に伴う電荷担体の挿入／脱離によって負極活物質の膨張／収縮が生じる。このため、急速な充放電（ハイレート充放電）を繰り返すと、負極合材層の急激な体積変化によって電極体内部の非水電解液が外部へ押し出されることがある。これによって、電極体内部で非水電解液が不足すると、電池抵抗の上昇などの性能劣化（以下、「ハイレート劣化」ともいう）が生じるおそれがある。かかる非水電解液の漏出によるハイレート劣化を防止するための対策が従来から種々提案されている。例えば、特許文献２では、複数の二次電池を纏めて拘束した組電池を構築する際に、発電要素（電極体）の端部に拘束圧が掛かり、かつ、中央部に拘束圧が掛からないように二次電池の間にスペーサを配置している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２０１９－１６０４３５号公報

【特許文献２】特開２０１２－２３０８３７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、近年の電池性能への要求の高まりから、電極体内部での非水電解液の不足を更に適切に防止し、電池性能を好適な状態に維持できる非水電解液二次電池の開発が求められている。本発明者は、かかる要求に応えるために検討を重ねた結果、特許文献２のような従来技術は、非水電解液の漏出によるハイレート劣化の発生を抑制できるが、一度発生したハイレート劣化を解消し、電池性能を回復させることが困難であると考えた。
【０００６】
具体的には、一般的な電極体では、非水電解液が流通する流路（電解液流通路）を介して電極体の内外が連通している。特許文献２に記載の技術のように、電極体の特定の領域に集中して圧力を加えると、電解液流通路が閉塞するため、非水電解液の漏出によるハイレート劣化の発生を抑制できる。しかし、電解液流通路を閉塞させると、電極体の内部への非水電解液の浸透も抑制されるため、一度漏出した非水電解液を再び浸透させる回復処理が非常に困難になる。かかる点を考慮し、本発明者は、非水電解液二次電池の電池性能を好適な状態に維持するには、電極体外部への非水電解液の漏出を抑制するだけでなく、電極体内部に非水電解液を容易に浸透させることができる技術が必要になると考えた。
【０００７】
ここに開示される技術は、上述の課題を解決するためになされたものであり、電極体内部での非水電解液の不足を適切に防止し、非水電解液二次電池の電池性能を好適な状態に維持することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上述の目的を達成するために、以下の構成の非水電解液二次電池が提供される。
【０００９】
ここに開示される非水電解液二次電池は、正極、負極およびセパレータが重ねられた電極体と、電極体の内部に浸透した非水電解液とを備えている。かかる非水電解液二次電池の正極は、正極活物質を含有する正極合材層が帯状の正極集電箔の表面に塗工されることによって形成され、負極は、負極活物質を含有する負極合材層が帯状の負極集電箔の表面に塗工されることによって形成されている。また、電極体は、当該電極体の内外を非水電解液が流通する際の流路である電解液流通路を備えている。そして、負極合材層のうち、電解液流通路と接する領域を堰止部とし、堰止部よりも中央側に位置する領域を保液部としたとき、堰止部は、保液部に含まれる負極活物質と比べて、正極活物質に対する電位が高く、かつ、ＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）の増減に伴う膨張収縮率が大きい負極活物質を含有する。
【００１０】
上記構成の非水電解液二次電池の電極体では、電解液流通路と接する領域に堰止部が形成されている。この堰止部は、正極活物質に対する電位が相対的に高い負極活物質を含んでいるため、充電中に電荷担体が優先的に供給され、保液部よりも先に膨張する。そして、この堰止部に含まれる負極活物質は、ＳＯＣの増加に伴う膨張収縮率が、保液部に含まれる負極活物質よりも大きい。このため、堰止部が膨張する充電状態において、保液部よりも厚くなった堰止部が電解液流通路を閉塞させる。一方で、堰止部が収縮する充電状態においては、堰止部が保液部よりも薄くなるため電解液流通路が開放される。このため、上記構成の非水電解液二次電池は、堰止部が十分に膨張した状態で殆ど体積変化せず、かつ、保液部が膨張収縮する充電領域（以下「常用範囲」という）を維持しながら充放電を行うことによって、電極体内からの非水電解液の漏出を抑制できる。一方で、この非水電解液二次電池は、保液部が十分に収縮した状態で殆ど体積変化せず、かつ、堰止部の膨張収縮が生じる充電領域（以下「回復範囲」という）を維持しながら充放電を行うことによって、電極体内部に非水電解液を容易に浸透させて電池性能を回復することができる。以上

の通り、ここに開示される技術によると、電極体内部での非水電解液の不足を適切に防止し、非水電解液二次電池の電池性能を好適な状態に維持することができる。

【００１１】

ここに開示される水電解液二次電池の一態様において、正極合材層は、リチウム（Ｌｉ）を含む正極活物質を含有する。

ここに開示される技術は、例えば、Ｌｉを含む正極活物質を使用した非水電解液二次電池（すなわち、リチウムイオン二次電池）に好適に適用することができる。

【００１２】

上記Ｌｉを含む正極活物質を使用する態様において、保液部は、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質を含有することが好ましい。

炭素系活物質は、比較的に充放電反応が安定しやすい傾向があるため、充放電反応の主な場となる保液部に使用する負極活物質として好適である。

【００１３】

また、保液部に炭素系活物質を使用する態様において、堰止部は、リチウムに対する電位が０．１Ｖ以上である負極活物質を含有することが好ましい。

炭素系活物質は、Ｌｉに対する電位が０．０５Ｖ程度である。かかる炭素系活物質を含む保液部に対して堰止部を膨張しやすくし、常用範囲を広くするという観点から、堰止部に含まれる活物質は、Ｌｉに対する電位が０．１Ｖ以上であることが好ましい。

【００１４】

また、上記保液部に炭素系活物質を使用する態様において、堰止部は、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が１５０％以上である負極活物質を含有することが好ましい。

炭素系活物質は、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が１２％程度である。かかる炭素系活物質を含む保液部に対して堰止部を大きく膨張させて、電解液流通路を適切に閉塞させるという観点から、堰止部に含まれる活物質は、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が１５０％以上であることが好ましい。なお、本明細書において「ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率（単に「膨張収縮率」ともいう）」は、ＳＯＣを０％から１００％まで変動させた際の負極活物質の体積の増加量を示すものである。

【００１５】

また、上記保液部に炭素系活物質を使用する態様において、堰止部は、ケイ素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）からなる群から選択される少なくとも一種を含む金属系活物質を含有することが好ましい。

これらの金属系活物質は、Ｌｉに対する電位が炭素系活物質よりも高く、かつ、膨張収縮率が炭素系活物質よりも大きい。このため、これらの金属系活物質を堰止部に含有させることによって、上述したＳＯＣの調節による電解液流通路の閉塞／開放を適切に行うことができる。

【００１６】

また、上記堰止部に金属系活物質を使用する態様において、堰止部は、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質と、金属系活物質とを混合した負極活物質を含むことが好ましい。

これによって、堰止部における充放電反応を安定化させた上で、ここに開示される技術の効果を適切に発揮させることができる。

【００１７】

また、炭素系活物質と金属系活物質と含む混合材料を堰止部に使用する態様において、堰止部における負極活物質の総量に対する金属系活物質の含有量が０．５ｗｔ％以上３．０ｗｔ％以下であることが好ましい。

ＳＯＣの調節による電解液流通路の閉塞／開放を好適に生じさせるという観点から、混合材料における金属系活物質の含有量は０．５ｗｔ％以上が好ましい。一方、金属系活物質の含有量が多くなりすぎると、堰止部の膨張料が過剰になり、導電パス切れなどによる電池容量の低下が生じる可能性がある。かかる点を考慮すると、金属系活物質の含有量は３．０ｗｔ％以下が好ましい。

【００１８】

ここに開示される水電解液二次電池の電極体は、正極、負極およびセパレータが巻き重ねられた捲回電極体であってもよい。かかる捲回電極体は、捲回軸方向の両側面に電解液流通路を備えている。このような場合、堰止部は、負極合材層の捲回軸方向の両端部に形成されていることが好ましい。
上記構成の捲回電極体を用いる場合、負極合材層の捲回軸方向の両端部に堰止部を形成することによって、非水電解液の漏出と浸透を好適に制御できる。なお、捲回電極体は、電解液流通路が２箇所に限られるため、非水電解液の浸透が比較的に困難である。しかし、ここに開示される非水電解液二次電池では、堰止部を収縮させた際に電解液流通路が従来よりも広く開放されるため、捲回電極体の内部に容易に非水電解液を浸透させることができる。

【００１９】
また、ここに開示される技術の他の側面として電池モジュールが提供される。かかる電池モジュールは、外部機器と電気的に接続された電源と、当該電源の充放電を制御する制御部とを備えている。かかる電池モジュールの電源は、上述した各態様に係る非水電解液二次電池を少なくとも一つ備えている。また、制御部は、電源のハイレート劣化を検出する劣化検出部と、電源のＳＯＣを測定するＳＯＣ測定部と、電源の充放電を制御することでＳＯＣを調節するＳＯＣ調節部とを備えている。そして、ＳＯＣ調節部は、劣化検出部の検出結果に基づいてハイレート劣化が生じていないと判断している間、保液部よりも堰止部が厚くなるように電源のＳＯＣを維持し、かつ、劣化検出部の検出結果に基づいてハイレート劣化が生じたと判断した際に、保液部よりも堰止部が薄くなるように電源のＳＯＣを低下させる。

【００２０】
上記構成の電池モジュールは、電源にハイレート劣化が生じていないと判断している間、保液部よりも堰止部が厚くなるように電源のＳＯＣを常用範囲に維持する。これによって、電解液流通路を閉塞させて電極体の外部に非水電解液が漏出することを抑制する。一方、上記構成の電池モジュールは、電源にハイレート劣化が生じたと判断した際に、保液部よりも堰止部が薄くなるように電源のＳＯＣを回復範囲まで低下させる。これによって、電解液流通路が開放されるため、電極体内部に非水電解液が浸透してハイレート劣化が解消される。以上の通り、ここに開示される電池モジュールによると、上述した非水電解液二次電池の効果を適切に発揮し、当該電池の電池性能を好適な状態に維持できる。

【００２１】
ここに開示される電池モジュールの一態様において、ＳＯＣ測定部は、電源の充放電における電流値を積算することによって、当該電源のＳＯＣを測定する。
電源のＳＯＣは、例えば、電流値の積算によって算出できる。

【００２２】
ここに開示される電池モジュールの一態様において、劣化検出部は、電源のハイレート劣化を数値化した評価値Ｄを算出するとよい。この場合、ＳＯＣ調節部は、評価値Ｄの積算値ΣＤが劣化判定基準値ＴＤ１を下回っている間、保液部よりも堰止部が厚くなるように電源のＳＯＣを調節し、かつ、評価値Ｄの積算値ΣＤが劣化判定基準値ＴＤ１を上回った際に、保液部よりも堰止部が薄くなるように電源のＳＯＣを低下させる。
このように、電源のハイレート劣化の状態を数値化することによって、ＳＯＣを常用範囲に維持しながら充放電する通常稼働と、ＳＯＣを回復範囲に維持しながら充放電する回復処理という２つの稼働モードを適切に切り替えることができる。

【図面の簡単な説明】
【００２３】
【図１】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の内部構成を模式的に示す断面図である。
【図２】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体を模式的に示す斜視図である。
【図３】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池のＳＯＣを常用範囲にした際の電極体

の断面を模式的に示す図である。
【図４】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池のＳＯＣを回復範囲にした際の電極体の断面を模式的に示す図である。
【図５】一実施形態に係る電池モジュールを説明するブロック図である。
【図６】一実施形態に係る電池モジュールのＳＯＣ調節を説明するフローチャート図である。
【図７】堰止部と保液部とを備えた二次電池の充電における負極電位とＳＯＣとの関係を説明するグラフである。
【図８】他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体を模式的に示す斜視図である。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
以下、ここに開示される技術の一実施形態について図面を参照しながら説明する。但し、以下の実施形態は、ここに開示される技術を限定することを意図したものではない。なお、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、ここに開示される技術の実施に必要な事柄（例えば、非水電解液二次電池の製造手順など）は、当該分野における従来技術に基づいて把握され得る。すなわち、ここに開示される技術は、本明細書に明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できる。
【００２５】
また、本明細書にて示す図面では、同じ作用を奏する部材・部位に同じ符号を付して説明している。さらに、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。そして、各図における符号Ｘは「（電池の）幅方向」を示し、符号Ｙは「（電池の）奥行方向」を示し、符号Ｚは「（電池の）高さ方向」を示す。但し、これらの方向は、説明の便宜上定めたものであり、ここに開示される非水電解液二次電池を使用する際の設置態様を限定することを意図したものではない。
【００２６】
なお、本明細書における「非水電解液二次電池」とは、電解質として非水電解液を用いた二次電池をいう。また、「二次電池」とは、正極と負極との間を電荷担体が移動することによって、充放電を繰り返すことができる電池をいう。かかる二次電池の一例として、リチウム（Ｌｉ）を含む正極活物質を使用し、電荷担体がリチウムイオン（Ｌｉ＋）であるリチウムイオン二次電池が挙げられる。以下の実施形態では、かかるリチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。
【００２７】
１．リチウムイオン二次電池
図１は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の内部構成を模式的に示す断面図である。図２は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体を模式的に示す斜視図である。そして、図３は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池のＳＯＣを常用範囲にした際の電極体の断面を模式的に示す図である。図４は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池のＳＯＣを回復範囲にした際の電極体の断面を模式的に示す図である。
【００２８】
（１）全体構成
図１に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、電極体２０と非水電解液３０とを備えている。かかる電極体２０および非水電解液３０は、電池ケース１０の内部に収容されている。また、ここに開示される技術を限定するものではないため詳しい説明を省略するが、このリチウムイオン二次電池１００は、正極端子７２と負極端子７４とからなる一対の電極端子７０を備えている。これらの電極端子７０の一端は、電池ケース１０内の電極体２０と電気的に接続されている。一方、電極端子７０の他端は、電池ケース１０の外部に露出している。これによって、電池ケース１０内に収容された電極体２０を、車両のモーター等の外部機器と電気的に接続することができる。
【００２９】

（２）電池ケース
上述の通り、電池ケース１０は、電極体２０と非水電解液３０を収容する容器である。電池ケース１０は、内部空間を有する角型の容器であり、上面が開口した箱型のケース本体１２と、当該ケース本体１２の上面開口を塞ぐ板状の蓋体１４とを備えている。かかる電池ケース１０には、軽量で熱伝導性の良い金属材料（例えば、アルミニウムやアルミニウム合金等）が用いられていることが好ましい。また、電池ケース１０の蓋体１４には、電池ケース１０内部に非水電解液３０を注液するための注液口１６が設けられている。かかる注液口１６は、非水電解液３０の注液後に封止される。また、蓋体１４には、安全弁１８も設けられている。かかる安全弁１８は、電池ケース１０の内圧が急激に上昇した際に開放され、電池ケース１０の内圧を低下させるという機能を有している。

【００３０】
（３）電極体
図２に示すように、電極体２０は、正極４０、負極５０およびセパレータ６０を重ねることによって構成される。本実施形態では、正極４０、負極５０およびセパレータ６０を巻き重ねた捲回電極体２０が電極体として用いられている。具体的には、捲回電極体２０は、２枚のセパレータ６０を介して正極４０と負極５０とを積層させた帯状の積層体を形成し、当該積層体を捲回することによって形成される。なお、本実施形態では、電池の幅方向Ｘと捲回電極体２０の捲回軸ＷＬとが揃うように、電池ケース１０（図１参照）内に捲回電極体２０が収容される。換言すると、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、捲回軸方向Ｗと幅方向Ｘとが同一方向になるように構築されている。

【００３１】
この捲回電極体２０の捲回軸方向Ｗ（幅方向Ｘ）の中央部には、後述する正極合材層４４と負極合材層５４とが対向したコア部２０ａが形成されている。かかるコア部２０ａが捲回電極体２０における充放電反応の場となる。また、捲回軸方向Ｗにおける捲回電極体２０の一方の端部には、正極端子７２と接続される正極接続部２０ｂが形成されている。そして、捲回電極体２０の他方の端部には、負極端子７４と接続される負極接続部２０ｃが形成されている。また、捲回電極体２０は、捲回軸方向Ｗの両端面が外部に開放されている。この捲回軸方向Ｗの両端面を介して、捲回電極体２０の内外を非水電解液３０が流通する。すなわち、本実施形態では、捲回電極体２０の両端面に電解液流通路２０ｄが形成されている。

【００３２】
（ａ）正極
次に、電極体２０を構成する各部材について説明する。正極４０は、帯状の正極集電箔４２と、当該正極集電箔４２の表面（例えば両面）に塗工された正極合材層４４とを備えている。また、この正極４０の幅方向Ｘの一方の側縁部（図２中の左側の側縁部）には、正極合材層４４が付与されておらず、正極集電箔４２が露出した正極露出部４６が設けられている。かかる正極露出部４６は、捲回電極体２０を形成する際に、負極５０からはみ出した状態で巻き重ねられる。これによって、捲回電極体２０の捲回軸方向Ｗの一方の端部に正極接続部２０ｂが形成される。

【００３３】
また、正極合材層４４には、粒状の正極活物質が含まれている。正極活物質の材料は、特に限定されず、従来公知の材料を特に制限なく使用できる。なお、本実施形態のように、リチウムイオン二次電池を構築する場合には、リチウム（Ｌｉ）を含む正極活物質が用いられる。かかるＬｉを含む正極活物質としては、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミナ複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。なお、正極合材層４４は、異なる種類の正極活物質を２種以上含んでいてもよい。また、正極合材層４４は、正極活物質以外の成分として、導電材やバインダ等を含んでいてもよい。導電材としては、例えば、アセチレンブラック（ＡＢ）やケッチェンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ

）等のハロゲン化ビニル樹脂や、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が挙げられる。なお、正極活物質以外の成分についても、従来公知の材料を特に制限なく使用することができ、ここに開示される技術を限定するものではない。

【００３４】

（ｂ）負極

負極５０は、帯状の負極集電箔５２と、当該負極集電箔５２の表面（例えば両面）に塗工された負極合材層５４とを備えている。この負極５０の幅方向Ｘの他方の側縁部（図２中の右側の側縁部）には、負極合材層５４が付与されておらず、負極集電箔５２が露出した負極露出部５６が設けられている。かかる負極露出部５６は、捲回電極体２０を形成する際に、正極４０からはみ出した状態で巻き重ねられる。これによって、捲回電極体２０の捲回軸方向Ｗの他方の端部に負極接続部２０ｃが形成される。

【００３５】

また、負極合材層５４には、粒状の負極活物質が含まれている。負極活物質の材料は、ここに開示される技術の効果を阻害しない限りにおいて特に限定されない。一例として、リチウムイオン二次電池を構築する場合には、負極活物質として、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質や、金属元素を含む金属系活物質などを使用することができる。炭素系活物質としては、黒鉛（グラファイト）、ハードカーボン、ソフトカーボン、非晶質コート黒鉛等が挙げられる。また、金属系活物質としては、ケイ素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）からなる群から選択される元素を含む金属単体もしくは金属酸化物などを好適に使用できる。また、負極合材層５４は、負極活物質以外の添加物として、バインダ、増粘剤等を含んでいてもよい。バインダとしては、スチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）などを使用できる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）などを使用できる。なお、負極活物質以外の成分は、従来公知の材料を特に制限なく使用することができ、ここに開示される技術を限定するものではない。

【００３６】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、負極合材層５４に堰止部５４ａと保液部５４ｂとが形成され、各領域に使用される負極活物質が異なるという特徴を有する。かかる特徴については後で詳しく説明する。

【００３７】

（ｃ）セパレータ

セパレータ６０は、正極４０と負極５０との間に介在する絶縁部材である。かかるセパレータ６０には、電荷担体（リチウムイオン）が透過可能な微細孔が形成されている。非水電解液３０が電極体２０の内部に浸透してセパレータ６０の微細孔に充填されることによって、正極４０と負極５０との間の電荷担体の移動が可能になる。なお、セパレータ６０についても、従来公知の材料を特に制限なく使用でき、ここに開示される技術を限定するものではないため詳細な説明を省略する。

【００３８】

（４）非水電解液

非水電解液３０は、図１に示すように、電極体２０と共に電池ケース１０内に収容され、電極体２０の内部に浸透している。なお、非水電解液３０は、その全てが電極体２０の内部に浸透している必要はない。例えば、非水電解液３０の一部は、余剰電解液３２として電極体２０の外部（電極体２０と電池ケース１０との間）に存在していてもよい。この余剰電解液３２が生じるように非水電解液３０の注液量を設定することによって、電極体２０内の非水電解液３０が不足した際に、余剰電解液３２を電極体２０内へ浸透させることができる。特に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、電極体２０の内部に非水電解液３０を浸透させることが容易であるため、余剰電解液３２を設けることによる効果をより好適に発揮できる。

【００３９】

非水電解液３０は、非水溶媒に支持塩を溶解させることによって調製される。なお、非水

電解液３０の成分についても、特に限定されず、従来公知の材料を特に制限なく使用できる。例えば、非水溶媒には、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等のカーボネート系溶媒を使用できる。また、カーボネート系溶媒以外の非水溶媒の一例として、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホン系溶媒、ラクトン系溶媒などが挙げられる。また、非水電解液３０は、２種以上の非水溶媒を含んでいてもよい。例えば、ＥＣとＤＭＣとＥＭＣとを所定の割合で混合した混合溶媒を使用することもできる。一方、支持塩には、$LiPF_6$、$LiBF_4$などが用いられる。なお、支持塩のモル濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌ～５ｍｏｌ／Ｌ（例えば、１ｍｏｌ／Ｌ）程度が適当である。

【００４０】

（５）負極合材層の各領域

上述の通り、本実施形態における負極合材層５４には、堰止部５４ａと保液部５４ｂが設けられており、各領域に含まれる負極活物質が異なっている。具体的には、負極合材層５４のうち、電解液流通路２０ｄと接する領域に堰止部５４ａが形成され、堰止部５４ａよりも中央側に位置する領域に保液部５４ｂが形成される。より具体的には、堰止部５４ａは、負極合材層５４の幅方向Ｘの両端部において、帯状の負極５０の長手方向に沿うように連続的に形成されている（図２参照）。このため、捲回後の電極体２０において、堰止部５４ａは、電極体２０の外部と保液部５４ｂとの間に介在し、電解液流通路２０ｄの閉塞および開放を制御する領域として機能する。一方、保液部５４ｂは、コア部２０ａの中心部に位置し、充放電反応の主な場となる。

【００４１】

また、幅方向Ｘにおける電極体２０の全長を１００％としたときの堰止部５４ａの長さは、１％以上が好ましく、２．５％以上がより好ましく、５％以上が特に好ましい。これによって、堰止部５４ａを膨張させた際に非水電解液３０の漏出をより好適に防止できる。一方、堰止部５４ａの幅を短くすると、相対的に保液部５４ｂの幅を確保できるようになるため、電極体２０全体における充放電反応の安定性が向上する傾向がある。かかる観点から、堰止部５４ａの幅方向Ｘの長さは、２０％以下が好ましく、１５％以下がより好ましく、１０％以下が特に好ましい。

【００４２】

そして、堰止部５４ａに使用する負極活物質の種類は、電解液流通路２０ｄの閉塞／開放を適切に切り替えるという観点で適宜選択される。具体的には、堰止部５４ａは、保液部５４ｂに含まれる負極活物質と比べて、正極活物質に対する電位が高く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が大きい負極活物質を含有する。かかる構成の堰止部５４ａを形成することによって、常用範囲において電極体２０外部への非水電解液３０の漏出を抑制でき、かつ、回復範囲において電極体２０内部に非水電解液３０を容易に浸透できる。以下、このような効果が発揮される理由について説明する。

【００４３】

まず、本実施形態では、正極活物質（リチウム）に対する電位が相対的に高い負極活物質が堰止部５４ａに含まれ、正極活物質に対する電位が相対的に低い負極活物質が保液部５４ｂに含まれている。かかる構成の負極５０を有した電池を充電すると、電荷担体が堰止部５４ａに優先的に供給されるため、保液部５４ｂよりも先に堰止部５４ａが膨張する。そして、この堰止部５４ａに含まれる負極活物質は、保液部５４ｂに含まれる負極活物質よりも膨張収縮率が大きい。このため、堰止部５４ａが十分に膨張し、かつ、保液部５４ｂの膨張収縮が生じる中ＳＯＣ領域～高ＳＯＣ領域（常用範囲）での充放電では、保液部５４ｂよりも堰止部５４ａが厚くなって電解液流通路２０ｄが閉塞される（図３参照）。これによって、保液部５４ｂとセパレータ６０とが対抗した保液空間Ｒが形成され、電極体２０の外部に非水電解液３０が漏出することが抑制される。一方で、堰止部５４ａが膨張収縮する低ＳＯＣ領域での充放電では、堰止部５４ａが保液部５４ｂよりも薄くなって電解液流通路２０ｄが開放される（図４参照）。これによって、電極体２０の外部と保液空間Ｒとが連通し、電極体２０の内外に非水電解液３０が流通する。このため、電極体２

０内部の非水電解液３０が不足している場合には、非水電解液３０を電極体２０内部に容易に浸透させてハイレート劣化を解消できる。

【００４４】

以上のように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、ＳＯＣの調節という非常に簡単な手段で、電解液流通路２０ｄの閉塞と開放を切り替えることができるため、電極体２０の内部で非水電解液３０が不足することを好適に防止できる。したがって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００は、ハイレート劣化が解消された好適な電池性能を維持することができる、

【００４５】

（６）各領域に使用される負極活物質

なお、堰止部５４ａと保液部５４ｂの各領域に含まれる負極活物質は、ここに開示される技術の効果を阻害しない限りにおいて、従来公知の負極活物質から特に制限なく選択できる。具体的には、「正極活物質に対する電位」および「ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率」の２つの性質について、堰止部５４ａの方が保液部５４ｂよりも大きくなるという関係が成立していれば、各々の領域に含まれる負極活物質は特に限定されない。以下、各領域に含まれる負極活物質の一例について説明する。

【００４６】

（ａ）保液部の負極活物質

まず、ここに開示される技術の効果を容易に生じさせるという観点から、保液部５４ｂに含まれる負極活物質は、正極活物質に対する電位の絶対値が低く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率の絶対値が小さいものであることが好ましい。例えば、リチウムイオン二次電池１００の場合には、Ｌｉに対する電位が０．０１Ｖ～０．０７Ｖ（例えば０．０５Ｖ程度）であり、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が５％～２０％（例えば１２％程度）である負極活物質を保液部５４ｂに使用することが好ましい。このように、Ｌｉに対する電位および膨張収縮率の各々が絶対値が小さな負極活物質を保液部５４ｂに使用することによって、堰止部５４ａに使用できる負極活物質の選択の余地を広げることができる。このような負極活物質の一例として、炭素（Ｃ）を含む炭素系活物質（グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボンなど）が挙げられる。また、上述したように、保液部５４ｂは、コア部２０ａの中心部に位置し、充放電反応の主な場となるため、充放電反応が安定しやすい負極活物質を使用することが好ましい。かかる観点からも、保液部５４ｂに含まれる負極活物質としては、炭素系活物質が好適である。

【００４７】

（ｂ）堰止部の負極活物質

堰止部５４ａには、正極活物質に対する電位の絶対値が高く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率の絶対値が大きな負極活物質を使用することが好ましい。例えば、保液部５４ｂが炭素系活物質を含む場合、堰止部５４ａは、正極活物質（Ｌｉ）に対する電位が０．１Ｖ以上（好適には０．２Ｖ以上、より好適には０．３Ｖ以上、特に好適には０．４Ｖ以上）の負極活物質を含有していると好ましい。これによって、低いＳＯＣで堰止部５４ａが十分に膨張するため、非水電解液３０の漏出を抑制しながら充放電できる常用範囲を広くすることができる。なお、堰止部５４ａに含まれる負極活物質のＬｉに対する電位の上限は、特に限定されず、２．０Ｖ以下であってもよく、１．５Ｖ以上であってもよく、１．０Ｖ以上であってもよく、０．８Ｖ以下であってもよい。

【００４８】

また、保液部５４ｂが炭素系活物質を含む場合、堰止部５４ａは、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が５０％以上（好適には１００％以上、より好適には１５０％以上、特に好適には２００％以上）の負極活物質を含むと好ましい。これによって、常用範囲における充放電中に電解液流通路２０ｄを確実に閉塞し、非水電解液３０の漏出を抑制できる。また、このような膨張収縮率が大きい負極活物質を堰止部５４ａに含ませることによって、回復範囲で充放電を行った際に電解液流通路２０ｄを広く開放できるため、電極体２０の内部への非水電解液３０の浸透性を向上させることができる。なお、堰止部５４ａの負極活物

質の膨張収縮率の上限は、特に限定されず、５００％以下であってもよく、４００％以下であってもよい。但し、ＳＯＣの変動に伴う堰止部５４ａの膨張収縮量が大きくなり過ぎると、導電パス切れによる電池容量の低下が生じる可能性がある。かかる観点から、堰止部５４ａの負極活物質の膨張収縮率は、３５０％以下が好ましく、３２０％以下がより好ましい。

【００４９】

上述の条件を満たす堰止部５４ａ用の負極活物質として好適な材料としては、ケイ素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、ビスマス（Ｂｉ）からなる群から選択される元素を含む金属系活物質が挙げられる。なお、金属系活物質は、上述した元素を含む金属単体であってもよいし、酸化物などの化合物であってもよい。下記の表１に示すように、これらの金属系活物質は、Ｌｉに対する電位および膨張収縮率が大きいため、堰止部５４ａに添加することによって、ＳＯＣの調節による電解液流通路２０ｄの閉塞／開放を適切に行うことができる。なお、下記の表１に示すように、これらの金属系活物質の中でも、Ｓｉを含むＳｉ系活物質は、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が特に大きいため、堰止部５４ａ用の負極活物質として特に好適である。

【００５０】

【表１】

表１

	C	Si	Sn	Sb	Bi
電位 vs Li (V)	0.05	0.4	0.6	0.6	0.8
膨張収縮量（%）	12	320	260	200	215

【００５１】

なお、堰止部５４ａに含まれる負極活物質は、その全てが、保液部５４ｂに含まれる負極活物質と比べて、正極活物質に対する電位が高く、かつ、ＳＯＣの増減に伴う膨張収縮率が大きい材料である必要はない。例えば、保液部５４ｂに炭素系活物質を使用した場合、堰止部５４ａに、炭素系活物質と金属系活物質とを混合した混合材料を使用したとしても、ここに開示される技術の効果を発揮できる。このように、炭素系活物質を堰止部５４ａに含ませることによって、堰止部５４ａにおける充放電反応を安定化させた上で、ここに開示される技術の効果を適切に発揮させることができる。

【００５２】

なお、ＳＯＣ調節によるによる電解液流通路２０ｄの閉塞／開放を好適に生じさせ、ハイレート劣化を好適に防止するという観点から、堰止部５４ａの負極活物質の総量に対する金属系活物質の含有量は、０．５ｗｔ％以上が好ましく、１ｗｔ％以上がより好ましく、１．５ｗｔ％以上がさらに好ましく、２ｗｔ％以上が特に好ましい。一方、ここに開示される技術の効果を発揮させるという観点では、上記金属系活物質の含有量の上限値は、特に限定されない。すなわち、堰止部５４ａの負極活物質の総量に対する金属系活物質の含有量は、１００ｗｔ％（全量）であってもよいし、７５ｗｔ％以下であってもよいし、５０ｗｔ％以下であってもよいし、２５ｗｔ％以下であってもよいし、１０ｗｔ％以下であってもよい。但し、堰止部５４ａの膨張収縮量が大きくなりすぎると、導電パス切れによる容量低下が生じる可能性がある。かかる点を考慮すると、金属系活物質の含有量の上限値は、７．５ｗｔ％以下が好ましく、５ｗｔ％以下がより好ましく、４ｗｔ％以下がさらに好ましく、３ｗｔ％以下が特に好ましい。

【００５３】

２．電池モジュール
次に、上述した実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００を備えた電池モジュールの一例について説明する。図５は、本実施形態に係る電池モジュールを説明するブロック図である。また、図６は、本実施形態に係る電池モジュールの充放電制御を説明するフローチャート図である。そして、図７は、堰止部と保液部とを備えた二次電池の充電における負極電位とＳＯＣとの関係を説明するグラフである。
【００５４】
図５に示すように、本実施形態に係る電池モジュール１は、外部機器４と電気的に接続された電源２と、当該電源２の充放電を制御する制御部３とを備えている。以下、各構成について説明する。
【００５５】
（１）電源
電源２は、正極接続部材２ａと負極接続部材２ｂとを介して、外部機器４と電気的に接続されている。外部機器４の種類は、特に限定されず、例えば、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＶ）等の自動車や、パソコン、携帯端末等の電子機器などであってもよい。そして、本実施形態に係る電池モジュール１の電源２は、上述した実施形態に係るリチウムイオン二次電池１００（図１参照）を少なくとも一つ含む。なお、電源２に含まれるリチウムイオン二次電池１００の個数は、特に限定されず、外部機器４の稼働に必要な電力に応じて適宜増減できる。なお、複数個（例えば３個以上）のリチウムイオン二次電池１００を備えた電源２を構築する場合には、当該複数個の電池が所定の方向に配列され、該配列方向に沿って拘束された組電池を形成すると好ましい。これによって、電源２の構造的安定性を確保できるだけでなく、各々の電池の充放電を安定化させることもできる。なお、具体的な図示は省略するが、正極接続部材２ａは、リチウムイオン二次電池１００の正極端子７２（図１参照）に接続される。また、負極接続部材２ｂは、リチウムイオン二次電池１００の負極端子７４に接続される。
【００５６】
（２）制御部
制御部３は、外部機器４を介して電源２と接続されており、外部機器４の稼働状況に応じて電源２の充放電を制御する。かかる制御部３は、予め定められたプログラムに沿って駆動するコンピュータによって具現化され得る。制御部３の各機能は、当該制御部３を構成する各コンピュータの演算装置（プロセッサ、ＣＰＵ（Central Processing Unit）、ＭＰＵ（Micro-processing unit）とも称される）や記憶装置（メモリーやハードディスクなど）によって処理される。例えば、制御部３の各構成は、コンピュータによって具現化されるデータを予め定められた形式で記憶するデータベース、データ構造、予め定められたプログラムに従って所定の演算処理を行う処理モジュールなどとして、または、それらの一部として具現化され得る。
【００５７】
そして、本実施形態における制御部３は、劣化検出部３ａと、ＳＯＣ測定部３ｂと、ＳＯＣ調節部３ｃとを備えている。これらの劣化検出部３ａと、ＳＯＣ測定部３ｂと、ＳＯＣ調節部３ｃは、制御部３を具現化するコンピュータと各種センサとの協働によって具現化され得る。以下、制御部３が備えた各構成について説明する。
【００５８】
（ａ）劣化検出部
劣化検出部３ａは、電源２のハイレート劣化を検出するように構成されている。一例として、劣化検出部３ａは、ハイレート充放電に伴う電源２のハイレート劣化の状態（電池抵抗の増加など）を数値化した評価値Ｄを算出するように構成されていると好ましい。かかる評価値Ｄは、電源２の電流値、電源２のＳＯＣ、電源２の温度および充放電のサイクルタイムに基づいて算出できる。なお、評価値Ｄの具体的な算出手順は、国際公開第１２／１０１６７８号や国際公開第１３／０４６２６３号に開示された手順を援用することができる。そして、劣化検出部３ａが検出したハイレート劣化に関する情報（例えば、評価値

Ｄ）は、後述のＳＯＣ調節部３ｃに送信される。
【００５９】
（ｂ）ＳＯＣ測定部
ＳＯＣ測定部３ｂは、電源２のＳＯＣを測定するように構成されている。例えば、ＳＯＣ測定部３ｂには、充放電時の電流値に関する情報が提供される。ＳＯＣ測定部３ｂは、この電流値を積算することによって電源２のＳＯＣを算出できる。なお、ＳＯＣ測定部３ｂにおけるＳＯＣの算出手順は、上述の手順に限られず、従来公知の手順を特に制限なく採用できる。例えば、ＳＯＣ測定部３ｂは、負極電位に基づいてＳＯＣを推定するように構成されていてもよい。そして、ＳＯＣ測定部３ｂにて算出されたＳＯＣは、ＳＯＣ調節部３ｃに送信される。なお、ハイレート劣化の検出のために劣化検出部３ａがＳＯＣを利用する場合、ＳＯＣ測定部３ｂにて算出された電源２のＳＯＣは、ＳＯＣ調節部３ｃだけでなく、劣化検出部３ａにも送信される。
【００６０】
（ｃ）ＳＯＣ調節部
ＳＯＣ調節部３ｃは、電源２の充放電を制御することでＳＯＣを調節するように構成されている。ここで、ＳＯＣ調節部３ｃは、劣化検出部３ａの検出結果に基づいて、電源２にハイレート劣化が生じていないと判断している間、保液部５４ｂよりも堰止部５４ａが厚くなるように（図３参照）、電源２のＳＯＣを常用範囲に維持する。これによって、電解液流通路２０ｄを閉塞させ、電極体２０外部への非水電解液３０の漏出をしながら電源２の充放電を行うことができる。一方、ＳＯＣ調節部３ｃは、劣化検出部３ａの検出結果に基づいて電源２にハイレート劣化が生じたと判断した際に、保液部５４ｂよりも堰止部５４ａが薄くなるように（図４参照）、電源２のＳＯＣを回復範囲まで低下させる。これによって、電解液流通路２０ｄが開放されるため、電極体２０の内部に非水電解液３０が浸透しやすくなり、ハイレート劣化を容易に解消することができる。
【００６１】
（３）ＳＯＣ制御の具体例
以下、本実施形態に係る電池モジュール１によるＳＯＣ制御の具体的な手順について説明する。図６に示すように、かかるＳＯＣ制御において、ＳＯＣ調節部３ｃは、ステップＳ１０～Ｓ６０の６つのステップを経て、電源２（リチウムイオン二次電池１００）の充放電を制御する。なお、以下の説明では、ハイレート劣化を評価するパラメータとして評価値Ｄを採用しているが、ハイレート劣化を評価する具体的なパラメータは評価値Ｄに限定されない。
【００６２】
（ａ）ステップＳ１０
ＳＯＣ調節部３ｃは、外部機器４が通常稼働している間、電源２のＳＯＣを常用範囲に維持する（ステップＳ１０）。具体的には、外部機器４が通常稼働している間、ＳＯＣ調節部３ｃは、ＳＯＣ測定部３ｂの測定結果（電源２のＳＯＣ）と、予め設定したＳＯＣ基準値Ｔｓ（図７参照）とを比較し続ける。そして、ステップＳ１０の実行中に電源２のＳＯＣがＳＯＣ基準値Ｔｓを下回って回復範囲Ａになった場合、電源２の充放電を強制的に充電に切り替えてＳＯＣを常用範囲Ｂまで上昇させる。このような制御を行うことによって、電源２のＳＯＣを常用範囲Ｂに維持し続けることができる。このように、ＳＯＣを常用範囲Ｂに維持することによって、堰止部５４ａで電解液流通路２０ｄが閉塞された状態で充放電を行うことができるため、電極体２０外部への非水電解液３０の漏出を抑制できる（図３参照）。
【００６３】
なお、本明細書において「常用範囲」とは、堰止部が十分に膨張した状態で殆ど体積変化せず、かつ、保液部の膨張収縮が生じる中ＳＯＣ領域～高ＳＯＣ領域の充電状態を指す。一方、「回復範囲」とは、保液部が十分に収縮した状態で殆ど体積変化せず、かつ、堰止部の膨張収縮が生じる低ＳＯＣ領域の充電状態を指す。これらの常用範囲と回復範囲は、保液部と堰止部の各々に含まれる負極活物質の電位に応じて適宜設定することができる。

具体的には、保液部と堰止部を有する負極を備えた二次電池の充放電を行うと、図７に示すように、低ＳＯＣ領域において負極電位の急激な変動が生じ、中ＳＯＣ領域～高ＳＯＣ領域において負極電位の変動が緩やかになる。これは、低ＳＯＣ領域において堰止部に急速に電荷担体が供給された後に、中ＳＯＣ領域～高ＳＯＣ領域において保液部に徐々に電荷担体が供給されるためである。かかる特徴的な電位変動に基づいて、低ＳＯＣ領域の「回復範囲Ａ」と、中ＳＯＣ領域～高ＳＯＣ領域の「常用範囲Ｂ」を設定することができる。

【００６４】

また、ステップＳ１０のＳＯＣ制御における「ＳＯＣ基準値Ｔｓ」は、この回復範囲Ａと常用範囲Ｂとの境界を定める値である。例えば、「ＳＯＣ基準値Ｔｓ」は、堰止部５４ａに使用した負極活物質の電位と、保液部５４ｂに使用した負極活物質の電位との中間値に対応したＳＯＣに設定してもよい。また、「ＳＯＣ基準値Ｔｓ」は、負極電位の急激な変動が確認されなくなる時点のＳＯＣよりも高ＳＯＣ側に設定してもよい。これによって、常用範囲Ｂでの通常稼働中に堰止部５４ａが収縮し、非水電解液３０が漏出することを確実に防止できる。一例として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極合材層４４に使用し、炭素系活物質を保液部５４ｂに使用し、炭素系活物質とＳｉ系活物質との混合材料を堰止部５４ａに使用した場合、ＳＯＣ基準値ＴｓをＳＯＣ：２０％～４０％（より好ましくは、ＳＯＣ：２５％～３５％、例えばＳＯＣ：３０％）の範囲内に設定することが好ましい。

【００６５】

（ｂ）ステップＳ２０

また、ＳＯＣ調節部３ｃは、外部機器４が通常稼働している間、評価値Ｄの積算値ΣＤを所定の単位時間ごとに算出する（ステップＳ２０）。具体的には、上述した通り、劣化検出部３ａは、電源２のハイレート劣化の状態を示す評価値Ｄを算出し、算出結果をＳＯＣ調節部３ｃに送信する。ＳＯＣ調節部３ｃは、受信した評価値Ｄの積算値ΣＤを算出し、後述する通常稼働と回復処理との切り替え判定に利用する。ここで、ＳＯＣ調節部３ｃは、評価値Ｄに対する目標値が設定されており、当該目標値を超えた評価値Ｄのみを積算値ΣＤの計算に採用するように構成されていると好ましい。これによって、電源２にハイレート劣化が生じていない状態で得られた評価値Ｄが、ステップＳ３０の劣化判定に使用されることを防止できる。

【００６６】

（ｃ）ステップＳ３０

次に、ＳＯＣ調節部３ｃは、評価値Ｄの積算値ΣＤが劣化判定基準値T_{D1}よりも大きいか否かの判定を実施する（ステップＳ３０）。そして、積算値ΣＤが劣化判定基準値T_{D1}よりも小さい（$\Sigma D < T_{D1}$）ときには、処理をステップＳ１０に戻して、外部機器４の通常稼働を継続する。一方、積算値ΣＤが劣化判定基準値T_{D1}以上（$\Sigma D \geqq T_{D}$）となった場合、ＳＯＣ調節部３ｃは、電極体２０内部で非水電解液３０が不足してハイレート劣化が進行していると判断し、外部機器４の通常稼働を停止してステップＳ４０に進む。なお、劣化判定基準値T_{D1}は、外部機器４を通常稼働させるに際して許容可能なハイレート劣化の程度を数値化したものである。この劣化判定基準値T_{D1}は、評価値の積算値ΣＤと電源２の性能（例えば抵抗値）との相関関係を調べた予備試験の結果や、外部機器４の通常稼働に要求される性能などに基づいて任意に設定できる。

【００６７】

（ｄ）ステップＳ４０

ステップＳ４０において、ＳＯＣ調節部３ｃは、電源２のＳＯＣをＳＯＣ基準値Ｔｓ（図７参照）よりも低い状態まで低下させる。具体的には、ＳＯＣ調節部３ｃは、ＳＯＣ基準値Ｔｓと電源２のＳＯＣとを比較し、電源２のＳＯＣがＳＯＣ基準値Ｔｓを下回って回復範囲Ａになるまで電源２の放電を実施する。そして、ＳＯＣ調節部３ｃは、電源２のＳＯＣが回復範囲Ａの範囲内に維持されるように充放電を制御する。換言すると、ＳＯＣ調節部３ｃは、ＳＯＣ基準値Ｔｓを上回らないようにＳＯＣを調節しながら電源２の充放電を

制御する。これによって、図４に示すように、電解液流通路２０ｄが開放された状態が維持されるため、電極体２０の内部に非水電解液３０を浸透させてハイレート劣化を回復できる。

【００６８】

また、回復処理を実施している間、ＳＯＣ調節部３ｃは、劣化検出部３ａから送信される評価値Ｄに基づいて、評価値の積算値ΣＤに対する緩和補正を実行し続ける。具体的には、回復処理によってハイレート劣化が解消すると、劣化検出部３ａにて取得される評価値Ｄが低下する。回復処理の実行中、ＳＯＣ調節部３ｃは、劣化検出部３ａから送信された評価値Ｄに基づいて評価値Ｄの低下量を算出し、当該評価値Ｄの低下量に基づいて積算値ΣＤを低下させる緩和補正を実施し続ける。

【００６９】

（ｅ）ステップＳ５０、Ｓ６０

そして、ＳＯＣ調節部３ｃは、上述の緩和補正によって低下する評価値の積算値ΣＤが回復判定基準値T_{D2}よりも小さくなっているか否かについて、所定の単位時間毎に判定する（ステップＳ５０）。そして、評価値の積算値ΣＤが回復判定基準値T_{D2}を上回っている間（$\Sigma D \geqq T_{D2}$）、電源２の回復（ハイレート劣化の解消）が不十分であると判断し、ステップＳ４０に戻って回復処理と積算値ΣＤの緩和補正を継続する。一方、評価値の積算値ΣＤが回復判定基準値T_{D2}を下回った場合（$\Sigma D < T_{D2}$）、ＳＯＣ調節部３ｃは、電源２のハイレート劣化が十分に解消されたと判断し、回復処理を停止する。そして、ＳＯＣ調節部３ｃは、ＳＯＣ調節部３ｃは、ＳＯＣ基準値T_Sと電源２のＳＯＣとを比較し、電源２のＳＯＣがＳＯＣ基準値T_Sを上回って常用範囲Ｂになるまで電源２の充電を実施する（ステップＳ６０）。そして、ＳＯＣ調節部３ｃは、処理をステップＳ１０に戻して通常稼働を再開する。

【００７０】

なお、回復判定基準値T_{D2}は、回復処理によって電源２のハイレート劣化が解消されているかを判定するための基準値である。この回復判定基準値T_{D2}は、ステップＳ３０にて使用される劣化判定基準値T_{D1}よりも小さい値であることが好ましい。これによって、電源２のハイレート劣化が十分に解消されてから通常稼働を再開できるため、通常稼働と回復処理が頻繁に切り替わることによる稼働効率の低下を好適に防止できる。

【００７１】

以上の通り、本実施形態に係る電池モジュール１では、電源２のハイレート劣化の状態に応じて、通常運転と回復処理とを適切に切り替え、電極体２０の電解液流通路２０ｄを閉塞／開放することができる。このため、本実施形態によると、電極体２０内部での非水電解液３０の不足を防止し、好適な電池性能を維持したまま電源２を使用することができる。換言すると、本実施形態に係る電池モジュール１によると、非水電解液３０の漏出を抑制しながら外部機器４を通常稼働させることができると共に、電源２のハイレート劣化が進行した際に、非水電解液３０を電極体２０内部に浸透させる回復処理を容易に実施することができる。

【００７２】

なお、ここに開示される非水電解液二次電池は、上記構成の電池モジュール１に使用することを前提としたものではない。例えば、ハイレート劣化の程度に基づいて通常稼働と回復処理とを切り替えるような処理を行わなくても、ここに開示される非水電解液二次電池の効果を十分に発揮することができる。具体的には、外部機器の稼働時間に応じて通常稼働と回復処理とを切り替えるような処理や、一日の特定の時間（例えば夜間）において回復処理を実施するような処理を行う場合でも、ここに開示される非水電解液二次電池の効果を十分に発揮することができる。

【００７３】

３．他の実施形態

以上、ここに開示される技術の一実施形態について説明した。なお、上述した実施形態は、ここに開示される技術が適用される一例を示したものであり、ここに開示される技術を

限定することを意図したものではない。
【００７４】
例えば、上述した実施形態では、正極４０と負極５０とセパレータ６０とが巻き重ねられた捲回電極体２０（図２参照）を電極体として使用している。しかし、電極体は、正極、負極およびセパレータが重ねられたものであればよく、図２のような捲回電極体２０に限定されない。電極体の構造の他の例として、セパレータを介在させながら複数枚の正極と負極を積み重ねた積層電極体２０Ａが挙げられる（図８参照）。かかる積層電極体２０Ａでは、幅方向Ｘの両端部だけでなく、高さ方向Ｚの上端部と下端部にも電解液流通路２０ｄが形成される。このため、積層電極体２０Ａを備えた非水電解液二次電池において、ここに開示される技術を実施する場合には、積層される複数枚の負極５０の各々の負極合材層５４の外周縁部に堰止部５４ａを形成することが好ましい。
【００７５】
なお、図２に示す捲回電極体２０と、図８に示す積層電極体２０Ａとを比較すると、捲回電極体２０の方が電解液流通路２０ｄの数が少ない。また、捲回電極体２０は、捲回時のテンションによって正極４０と負極５０との極間距離が狭くなる可能性がある。これらの点から、捲回電極体２０の方が、積層電極体２０Ａよりも非水電解液の浸透が困難になる傾向がある。かかる点を考慮すると、ここに開示される技術は、電極体内部への非水電解液の浸透が容易になるため、捲回電極体２０を備えた非水電解液二次電池への適用が好ましい。
【００７６】
また、上述した通り、本明細書では、ここに開示される技術の一実施形態として、リチウムイオン二次電池１００を用いている。しかし、ここに開示される技術が適用され得る電池は、リチウムイオン二次電池に限定されず、他の非水電解液二次電池（例えばニッケル水素電池など）であってもよい。
【００７７】
［試験例］
以下、ここに開示される技術に関係する試験例を説明する。なお、以下に記載する試験例の内容は、ここに開示される技術を限定することを意図したものではない。
【００７８】
１．各サンプルの作製
本試験例では、負極合材層の組成が異なる５種類のリチウムイオン二次電池（サンプル１～５）を準備し、非水電解液の漏出を抑制するために好適な条件を調べた。以下、各サンプルについて説明する。
【００７９】
（１）サンプル１
まず、本試験例では、合材層の塗工幅が１００ｍｍであり、かつ、高さ寸法が５０ｍｍである捲回電極体を作製した。具体的には、負極集電箔（銅箔）の両面に負極合材層を付与し、帯状の負極を準備した。なお、負極合材層には、負極活物質と、バインダ（ＳＢＲ）と、増粘剤（ＣＭＣ）を添加した。そして、サンプル１では、負極合材層の幅方向の両端部に、幅１０ｍｍ（電極体の全幅の１０％）の堰止部を形成し、負極合材層の残部を保液部とした。なお、保液部の負極活物質には、グラファイトを使用し、堰止部の負極活物質には、グラファイトとＳｉの混合材料（Ｓｉ添加量：０．５ｗｔ％）を使用した。一方、正極は、正極集電箔（アルミニウム箔）の両面に正極合材層を付与することによって形成した。なお、正極合材層には、正極活物質（$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$：リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物）と、導電材（ＡＢ）と、バインダ（ＰＶｄＦ）とを添加した。そして、上記構成の正極と負極を、セパレータ（ＰＰ－ＰＥ－ＰＰの三層シート）を介して積層させた積層体を形成し、当該積層体を捲回することによって捲回電極体を作製した。
【００８０】
上記構成の捲回電極体をアルミニウム製の電池ケースの内部に収容することによって電池

組立体を構築した。この電池組立体のケース内に非水電解液を注液した後にケースを密閉することによって、評価試験用のリチウムイオン二次電池（サンプル１）を構築した。なお、非水電解液には、ＥＣとＤＭＣとＥＭＣとを３：４：３の体積比で含む混合溶媒に支持塩（ＬｉＰＦ６）を約１ｍｏｌ／Ｌの濃度で含有させたものを使用した。

【００８１】

（２）サンプル２～４

サンプル２～４では、サンプル１と同様に、負極合材層の幅方向の両端部に堰止部が形成された負極を用いて、試験用リチウムイオン二次電池を構築した。そして、保液部の負極活物質にグラファイトを使用し、堰止部の負極活物質にグラファイトとＳｉの混合材料を使用した。なお、サンプル２～４では、堰止部におけるグラファイトとＳｉとの混合比をサンプル１から異ならせた点を除いて、サンプル１と同じ条件で試験用リチウムイオン二次電池を構築した。各サンプルにおける堰止部のＳｉ添加量を表２に示す。

【００８２】

（３）サンプル５

サンプル５では、堰止部が形成されていない（負極合材層の全ての領域おいて、負極活物質としてグラファイトのみを使用した）負極を用いた点を除いて、サンプル１と同じ条件で試験用リチウムイオン二次電池を構築した。

【００８３】

２．評価試験

（１）サイクル試験

まず、各サンプルにおいて試験用電池を作製した後に、当該試験用電池を拘束した。そして、拘束した電池に対して初期充電を行った後にサイクル試験を実施した。具体的には、先ず、２５℃の環境下において、ＳＯＣ８０％の充電状態まで充電する初期充電を実施した。そして、この電池に対して、１０Ｃの定電流でＳＯＣ３０％に達するまでパルス放電を行い、５秒間休止した後、１０ＣでＳＯＣ８０％に達するまでパルス充電を行い、５秒間休止するという矩形波サイクルを１サイクルとし、当該矩形波サイクルを１０００サイクル繰り返すサイクル試験を行った。

【００８４】

（２）電池抵抗評価

上述した初期充電後の電池抵抗（サイクル試験前の電池抵抗）と、サイクル試験後の電池抵抗を測定し、「サイクル試験前後の抵抗増加比」を算出した。具体的には、試験用電池のＳＯＣを５０％に調節した後に、２５℃の環境下に起き、１０秒間放電した。このとき、放電電流レートを２Ｃ、５Ｃ、１０Ｃ、２０Ｃに設定し、各々の電流レートで放電した後の電圧を測定した。そして、電圧の測定結果と電流レートに基づいてＩＶ抵抗を算出し、その平均値を電池抵抗とした。そして、サイクル試験前の電池抵抗と試験後の電池抵抗の比「（試験後の電池抵抗／試験前の電池抵抗）」を算出して、これを「サイクル試験前後の抵抗増加比」とした。各サンプルの抵抗増加比を表２の該当欄に示す。

【００８５】

（２）電池容量評価

上述した初期充電後の電池容量（サイクル試験前の電池容量）と、サイクル試験後の電池容量を測定し、「サイクル試験前後の容量低下比」を算出した。具体的には、ＳＯＣ８０％まで充電した電池に対して、１Ｃの定電流でＳＯＣ３０％になるまで放電する定電流定電圧（ＣＣＣＶ）放電を行い、このときの放電容量を電池容量として測定した。そして、サイクル試験前の電池容量と試験後の電池容量の比「（試験後の電池容量／試験前の電池容量）」を算出して、これを「サイクル試験前後の容量低下比」とした。各サンプルの容量低下比を表２の該当欄に示す。

【００８６】

【表２】

表２

	負極合材層の構成										評価試験	
	保液部			堰止部							抵抗増加比	容量低下比
				第１成分			第２成分					
	成分名	電位（vs. Li）	膨張収縮率（％）	成分名	電位（vs. Li）	膨張収縮率（％）	成分名	電位（vs. Li）	膨張収縮率（％）	含有量		
サンプル１	C	0.05	12	C	0.05	12	Ｓｉ	0.4	320	0.5	1.18	0.98
サンプル２	C	0.05	12	C	0.05	12	Ｓｉ	0.4	320	1.0	1.14	0.98
サンプル３	C	0.05	12	C	0.05	12	Ｓｉ	0.4	320	3.0	1.12	0.97
サンプル４	C	0.05	12	C	0.05	12	Ｓｉ	0.4	320	5.0	1.12	0.94
サンプル５	C	0.05	12	C	0.05	12	－	－	－	－	1.21	0.97

【００８７】

表２に示すように、サンプル１～４は、サイクル試験前後の抵抗増加比がサンプル５よりも低くなっていた。このことから、保液部の負極活物質と比べて、正極活物質に対する電位が高く、かつ、膨張収縮率が大きい負極活物質（ここではＳｉ）を堰止部に含有させることによって、非水電解液の漏出によるハイレート劣化を抑制できることが分かった。一方で、サンプル４では、他のサンプルと比べて電池容量が低下しやすいという傾向が確認された。これは、堰止部の膨張収縮量が大きくなりすぎて、導電パス切れによるＬｉの孤立が生じたためと推測される。

【００８８】

以上、本発明を詳細に説明したが、上述の説明は例示にすぎない。すなわち、ここで開示される技術には上述した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

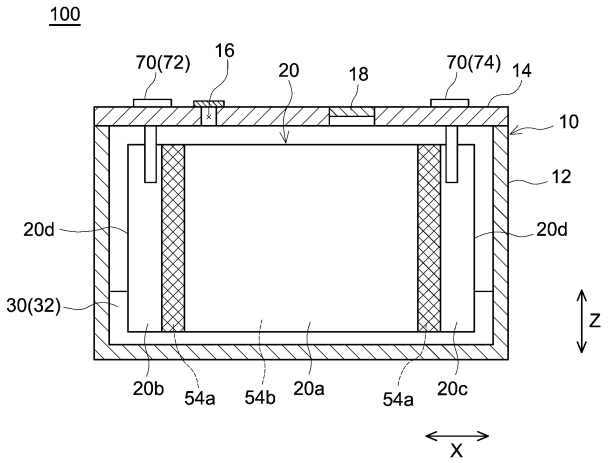
【符号の説明】

【００８９】

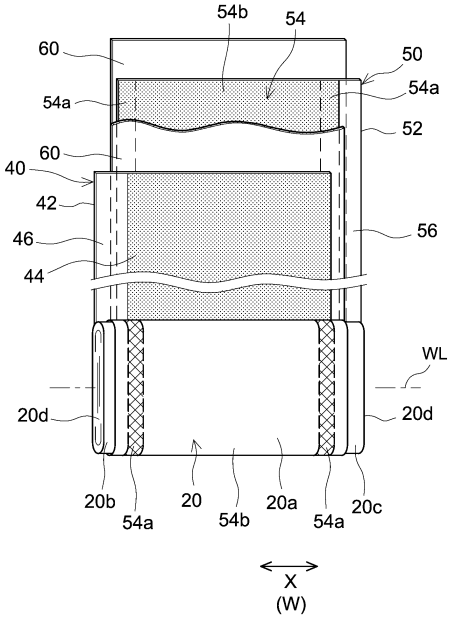
１　電池モジュール
２　電源
２ａ　正極接続部材
２ｂ　負極接続部材
３　制御部
３ａ　劣化検出部
３ｂ　ＳＯＣ測定部
３ｃ　ＳＯＣ調節部
４　外部機器
１０　電池ケース
１２　ケース本体
１４　蓋体
１６　注液口
１８　安全弁
２０　電極体（捲回電極体）
２０Ａ　積層電極体
２０ａ　コア部
２０ｂ　正極接続部
２０ｃ　負極接続部
２０ｄ　電解液流通路
３０　非水電解液
３２　余剰電解液
４０　正極
４２　正極集電箔
４４　正極合材層
４６　正極露出部
５０　負極
５２　負極集電箔
５４　負極合材層
５４ａ　堰止部
５４ｂ　保液部
５６　負極露出部
６０　セパレータ
７０　電極端子
７２　正極端子
７４　負極端子
１００　リチウムイオン二次電池

【図面】

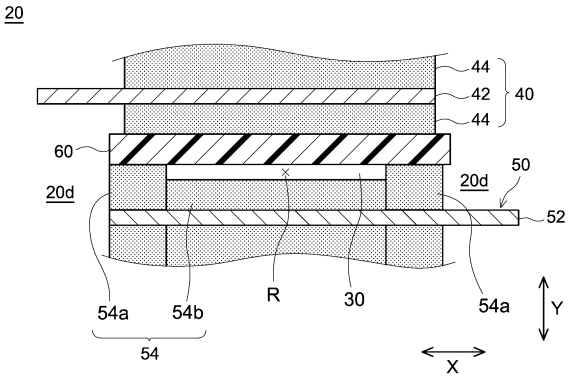
【図１】


100
70(72)
16
20
18
70(74)
14
10
12
20d
20d
30(32)
Z
20b
54a
54b
20a
54a
20c
X

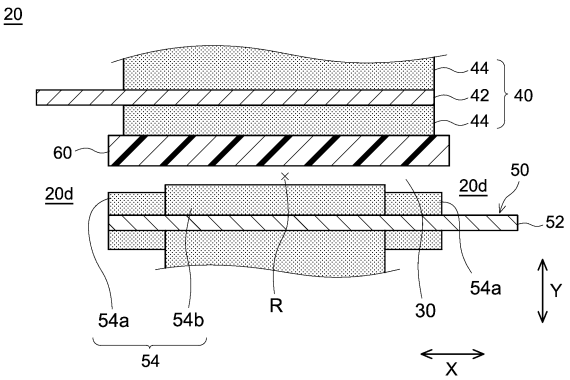
【図２】


54b
54
60
50
54a
54a
52
60
40
42
46
44
56
WL
20d
20d
20b
54a
20
54b
20a
54a
20c
X
(W)

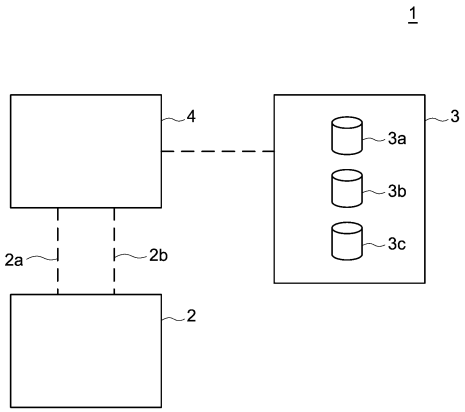
【図３】


20
44
42
40
44
60
20d
20d
50
52
54a
54b
R
30
54a
Y
54
X

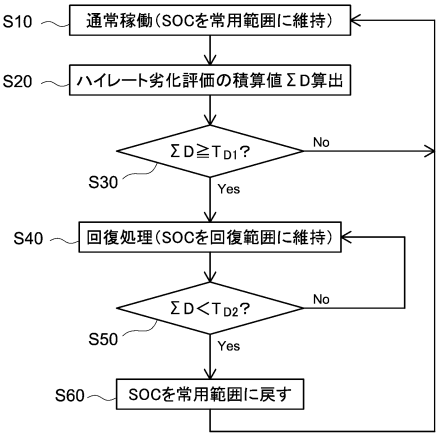
【図４】


20
44
42
40
44
60
20d
20d
50
52
54a
54b
R
30
54a
Y
54
X

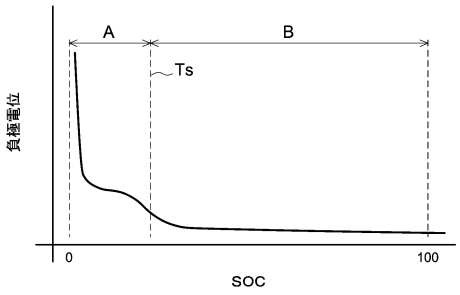
【図５】


1
4
3
3a
3b
3c
2a
2b
2

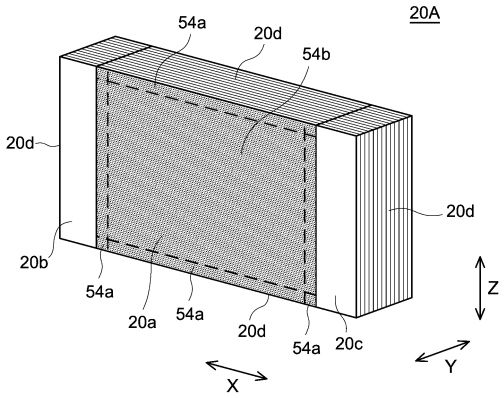
【図６】


S10
通常稼働（SOCを常用範囲に維持）
S20
ハイレート劣化評価の積算値ΣD算出
ΣD≧T_D1？
No
S30
Yes
S40
回復処理（SOCを回復範囲に維持）
ΣD＜T_D2？
No
S50
Yes
S60
SOCを常用範囲に戻す

【図７】


A
B
Ts
負極電位
0
100
SOC

【図８】


20A
54a
20d
54b
20d
20d
20b
54a
20a
54a
20d
54a
20c
Z
Y
X

フロントページの続き

Ｆターム（参考） 5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK03 AL06 AL07 AL11 AL18 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ14 HJ00 HJ01 HJ12 HJ18
5H030 AA01 FF42
5H050 AA02 AA07 AA19 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 CB29
HA00 HA01 HA12 HA18