

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-120331

(P2014-120331A)

(43) 公開日 平成26年6月30日(2014.6.30)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/66 (2006.01)		HO 1 M 4/66	A	5 H O 1 7
HO 1 M 4/505 (2010.01)		HO 1 M 4/505		5 H O 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525		5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)		HO 1 M 10/052		
HO 1 M 10/0587 (2010.01)		HO 1 M 10/0587		

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-274655 (P2012-274655)
 (22) 出願日 平成24年12月17日 (2012.12.17)

(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 100154449
 弁理士 谷 征史
 (72) 発明者 阿部 武志
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 BB06 BB11 CC01
 DD05 EE05 HH00 HH01 HH10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池および該二次電池用集電体

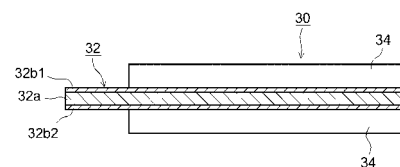
(57) 【要約】

【課題】 4 . 5 V 以上の高電位充放電における電池容量の低下が有意に抑制されており、かつ十分な強度を有する集電体を正極に備える非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 本発明により提供される非水電解液二次電池は、正極と負極とを含む電極体を備えている。前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で 4 . 5 V 以上である。前記正極は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層と、を備えている。前記集電体は、基材と該基材の表面に設けられた表層とを有している。前記表層は、前記基材表面において、少なくとも活物質層が形成されていない領域に設けられている。前記表層は、アルミニウムの含有率が 9 9 . 8 5 質量% 以上のアルミニウム材料によって構成されている。前記基材は、前記表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている。

。

【選択図】 図 5



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と負極とを含む電極体を備えており、
前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で 4 . 5 V 以上であり、
前記正極は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層と、を備えており、
前記集電体は、基材と該基材の表面に設けられた表層とを有しており、
前記表層は、前記基材の表面において、少なくとも活物質層が形成されていない領域に設けられており、
前記表層は、アルミニウムの含有率が 99 . 85 質量 % 以上のアルミニウム材料によって構成されており、
前記基材は、前記表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている、非水電解液二次電池。

10

【請求項 2】

前記基材を構成する導電性材料はアルミニウム材料であり、
前記基材を構成するアルミニウム材料は、前記表層を構成するアルミニウム材料よりもアルミニウムの含有率が低い、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】

前記集電体はクラッド材である、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】

前記正極は、正極活物質としてスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を含み、該リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属元素として少なくともニッケルとマンガンとを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

20

【請求項 5】

前記正極と前記負極はともにシート形状を有しており、前記電極体は、該正極と該負極とを捲回してなる捲回電極体である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】

作動上限電位が金属リチウム基準で 4 . 5 V 以上である正極に用いられる集電体であって、
基材と該基材の表面に設けられた表層とを有しており、
前記表層は、前記基材の表面において、少なくとも活物質層非形成部となるべき領域に設けられており、
前記表層は、アルミニウムの含有率が 99 . 85 質量 % 以上のアルミニウム材料によって構成されており、
前記基材は、前記表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている、集電体。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池を備える車両。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本発明は非水電解液二次電池および該二次電池用集電体に関する。詳しくは、車両搭載用電源に適用可能な非水電解液二次電池と、該二次電池に用いられる集電体に関する。

【背景技術】**【0002】**

二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末その他の電気製品等に搭載される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二次電池その他の非水電解液二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両搭載用高出力電源として好適である。このような非水電解液二次電池では、正極が集電体と活物質層とから構成されており、該集電体として、典型的にはアルミ

50

ニウム (A l) や A l 合金が用いられている。例えば、特許文献 1 には、機械的特性と低電気抵抗性の両立を目的として、A l の含有率を 9 8 質量 % 以上とし、F e と C u とを所定の割合で含有する A l 箔からなる集電体が提案されている。特許文献 2 には、引張強度に優れる集電体を提供することを目的として、N i 箔等の金属箔の表面に A l めっき処理を行う技術が提案されている。特許文献 3 には、正極に電氣的に接続される正極端子が開示されている。この正極端子では、電池内部に配置される部分を高純度 A l とし、その他の部分を高純度 A l よりも高い強度を有する材料とすることで、電池の長寿命化と耐振性の向上を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 0 2 1 2 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 2 - 1 3 6 7 3 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 3 2 4 1 4 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

ところで、上述の非水電解液二次電池には、高エネルギー密度化等のさらなる性能向上が求められており、上記高エネルギー密度化を実現する一手段として、より高い作動電位を示す正極活物質の使用が検討されている。しかしながら、金属リチウム基準で 4 . 5 V (以下、金属リチウム基準の電位を「 $v s . L i / L i ^ +$ 」と表記することがある。) 以上の高い作動電位を示す正極活物質を用いる非水電解液二次電池では、高電位で充放電を繰り返すことにより、従来の二次電池と比べて電池容量が低下する傾向が大きい。そして、その傾向の程度が正極集電体によって変わり得ることが本発明者の検討によって明らかになった。例えば、上述のような従来の二次電池では、集電体に求められる特性は、主として導電性と強度の両立にあった。というのも、上記従来の二次電池では、集電体材料の主流をなす A l または A l 合金の表面に A l ₂ O ₃ や A l F ₃ 等の被膜が形成されている。この被膜は、非水電解液に対して安定であるため、所定の耐食性を発揮する。このことから、従来の電位 (典型的には 4 . 2 V ($v s . L i / L i ^ +$) 以下) で作動する二次電池において想定されていた使用態様では、集電体から A l が溶出して電池容量を有意に低下させるとは考えられていなかった。例えば、特許文献 1 および 2 の開示から上記従来の状況を伺い知ることができる。

20

30

【 0 0 0 5 】

しかし、4 . 5 V ($v s . L i / L i ^ +$) 以上の高い作動電位を示す正極活物質を用いる非水電解液二次電池においては、使用態様によっては、上記被膜が A l 集電体の表面に存在しているにもかかわらず、集電体から A l が溶出し、該溶出した A l が負極で析出して電池抵抗が増加し、電池容量の低下を引き起こす場合がある。本発明者は、この事象を鋭意検討した結果、集電体表面における A l の含有率を極めて高いレベルにすることによって、高電位充放電による電池容量の低下を有意に抑制し得る良質な被膜を集電体表面に形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【 0 0 0 6 】

本発明は、4 . 5 V 以上の高電位充放電を行い得る二次電池において、電池容量の低下が有意に抑制されており、かつ集電体が十分な強度を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。また、そのような二次電池に用いられ得る集電体を提供することを本発明の他の目的とする。

【 0 0 0 7 】

上記目的を達成するため、本発明により非水電解液二次電池が提供される。この二次電池は、正極と負極とを含む電極体を備えている。前記正極の作動上限電位は、金属リチウム基準で 4 . 5 V 以上である。前記正極は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層と、を備えている。前記集電体は、基材と該基材の表面に設けられた表層とを有している

50

。前記表層は、前記基材表面において、少なくとも活物質層が形成されていない領域に設けられている。前記表層は、アルミニウムの含有率が99.85質量%以上のアルミニウム材料によって構成されている。前記基材は、前記表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている。

【0008】

かかる構成によると、集電体の表面に99.85質量%以上の含有率でAlが存在するため、集電体の表面に良質な被膜が形成される。この被膜は、4.5V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の高電位充放電による集電体からのAl溶出を有意に抑制する。その結果、上記のような高電位充放電を行い得る二次電池において、電池抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下が有意に抑制される。また、上記の構成では、基材に高強度材料を採用している

10

【0009】

ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記基材を構成する導電性材料はアルミニウム材料であり、前記基材を構成するアルミニウム材料は、前記表層を構成するアルミニウム材料よりもアルミニウムの含有率が低い。基材におけるAl含有率を下げることで、二次電池用正極集電体として望ましい強度を好適に実現することができる。

20

【0010】

ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記集電体はクラッド材である。集電体材料としてクラッド材を用いることで、電池容量の低下を抑制しつつ、集電体の強度向上を高いレベルで実現することができる。

【0011】

ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記正極は、正極活物質としてスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を含み、該リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属元素として少なくともニッケルとマンガンとを含有する。この正極活物質は作動電位が高いため、上記正極活物質を用いて構築される二次電池は、より高電位まで充電可能となる。そのため、高電位充放電によって集電体からAlが溶出し、該溶出したAlが負極上に析出する事象が起こりやすい傾向にある。このような正極活物質を用いる構成に対して、本発明の効果、すなわちAlの溶出抑制による電池抵抗の増加抑制、ひいては電池容量の低下抑制、がより好適に発揮され得る。

30

【0012】

ここで開示される非水電解液二次電池の好適な一態様では、前記正極と前記負極はともにシート形状を有しており、前記電極体は、該正極と該負極とを捲回してなる捲回電極体である。上記のような捲回電極体では、捲回内周側ほど曲率が大きくなる等の理由により、集電体に負荷がかかりやすく、集電体は破断しやすい傾向がある。このような二次電池に対して、所定の強度を有する本発明の集電体を適用することにより、電池容量の低下抑制を実現しつつ、集電体破断のリスクを軽減することができる。

40

【0013】

また、本発明によると、作動上限電位が金属リチウム基準で4.5V以上である正極に用いられる集電体が提供される。この集電体は、基材と該基材の表面に設けられた表層とを有している。前記表層は、アルミニウムの含有率が99.85質量%以上のアルミニウム材料によって構成されている。前記基材は、前記表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている。このように構成することで、集電体の表面に良質な被膜が形成され、4.5V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の高電位充放電による電池容量の低下が有意に抑制される。また、上記の構成では、基材に高強度材料を採用している

50

【 0 0 1 4 】

ここで開示される非水電解液二次電池は、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上の高電位で充放電を行うことが可能であるにもかかわらず、そのような高電位充放電に起因する電池容量の低下が抑制されている。したがって、この特徴を活かして、ハイブリッド自動車（HV）やプラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）等のような車両の駆動電源として好適に利用され得る。すなわち、本発明によると、ここで開示されるいず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。）を搭載した車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

10

【図 1】一実施形態に係る集電体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二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図 3】図 2 の III - III 線における断面図である。

【図 4】一実施形態に係る電極体を捲回して作製する状態を模式的に示す斜視図である。

【図 5】図 4 の電極体を構成する正極を拡大して示す模式断面図である。

【図 6】一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両（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】

【 0 0 1 6 】

20

以下、図面を参照しながら本発明による実施形態を説明する。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、セパレータの構成および製法、電池（ケース）の形状等、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。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。また、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。

【 0 0 1 7 】

30

ここで開示される集電体（正極集電体）は、例えば、図 1 に示すように、表層 32b1、32b2 が、基材 32a の両表面に設けられている。換言すると、集電体 32 は、集電体 32 の両表面を構成する表層 32b1、32b2 と、表層 32b1、32b2 より内側に位置する基材 32a とを有する。なお、表層は、上記実施形態のように基材表面の全体に設けられている必要はなく、少なくとも、後述する正極活物質層が集電体上に形成された後に露出する部分に設けられていればよい。典型的には、集電体の少なくとも活物質層非形成部に表層が設けられていればよく、集電体の活物質層形成部には表層は設けられていなくてもよい。また、上記実施形態では、集電体端面は表層によって覆われていないが、端面にも良質な被膜を形成する観点から、表層を構成する材料が集電体端面を覆うように構成されていてもよい。

【 0 0 1 8 】

40

集電体の表層は、Al の含有率が 99.5 質量% 以上のアルミニウム材料（Al 材料）によって構成されている。この集電体を二次電池に適用することにより、集電体表面に良質な被膜（典型的には Al_2O_3 や AlF_3 等の被膜（酸化物膜、フッ化物膜））が形成され、高電位充放電による電池容量の低下が抑制される。Al の含有率は 99.85 質量% 以上（例えば 99.90 質量% 以上、典型的には 99.99 質量% 以上）であることが好ましい。なお、本明細書において「良質な被膜」とは、例えば、均一な厚さを有し、非水電解液に対して安定性（非反応性）の高い被膜であり得る。また、上述のような Al 含有安定性被膜として不純物の少ない均質な被膜でもあり得る。

【 0 0 1 9 】

50

集電体の基材は、表層よりも強度の大きい導電性材料によって構成されている。基材は

、例えば表層よりも引張強さが大きい材料であり得る。また基材は、例えば表層よりも伸びが大きい材料であり得る。特に限定されないが、基材は表層よりも引張強さが1 MPa以上（例えば10 MPa以上、典型的には20 MPa以上）大きいことが好ましい。また基材は、表層よりも伸びが0.1%以上（例えば0.5%以上、典型的には1%以上）大きいことが好ましい。引張強さ、伸びの測定は、後述する集電体に対する方法を表層、基材に適用して行えばよい。

【0020】

基材を構成する導電性材料としては、例えばAl材料が挙げられる。また、Ni、Fe、Cu、Tiの金属、またはその合金であってもよい。

【0021】

上記Al材料としては、電気伝導性に優れ、耐食性、加工性等の特性にも優れる純Alが好ましい。純Alは、典型的には99質量%以上のAlと不可避免の不純物とからなるものであり得る。純Alとしては、Al含有率が99.0質量%以上99.85質量%未満（例えば99.2質量%以上99.7質量%以下、典型的には99.3質量%以上99.5質量%以下）のものが好適例として挙げられる。

【0022】

上記Al材料はAl合金であってもよい。Al合金としては、例えば、主要な添加元素としてCuを含み、強度等の機械的特性や切削加工性に優れた2000系Al；Mnの添加により、純Alの加工性、耐食性の低下を抑制しつつ、強度を増加させた3000系Al；Siを添加することで熱膨張を抑え、耐摩耗性を改善した4000系Al；Mgを添加することで耐食性の劣化を抑制し強度と溶接性を向上させた5000系Al；SiとMgを添加することで強度および耐食性を向上させた6000系Al；Al合金のなかで最も高い強度を有するAl-Zn-Mg-Cu系合金や、Cuを含まない溶接構造用Al-Zn-Mg合金等に代表される7000系Al；が挙げられる。Al合金におけるAlの含有率は50質量%以上であれば上記の規格に適合しない組成のものであってもよい。しかしながら、集電体の内部抵抗の増大を考慮すると、Alの含有率は高い方が好ましく、実質的には、Alの含有率が90質量%以上（例えば93質量%以上、典型的には95質量%以上）であることが好ましい。

【0023】

上記表層の厚さは特に限定されないが、表層の表面に良質な被膜を形成する観点から、少なくとも2 nm以上（例えば4 nm以上、典型的には10 nm以上）であることが好ましい。また、表層の厚さは、強度等を考慮して、凡そ1~15 μm（例えば2~10 μm、典型的には3~7 μm）であることが好ましい。基材の厚さも特に限定されないが、電気伝導性や強度等を考慮して凡そ1~30 μm（例えば3~20 μm、典型的には5~15 μm）とすることが好ましい。集電体の厚さ（総厚）は特に限定されないが、8~50 μm（例えば10~30 μm、典型的には12~20 μm）程度とすることが適当である。なお、表層が基材表面の一部に設けられる場合には、基材の最大厚さは集電体の厚さと同じとなり得る。集電体の総厚や、表層、基材の厚さは、集電体断面をSEM（Scanning Electron Microscope）により撮影した画像を解析することにより求めることができる。

【0024】

上記集電体は、電池容量と強度を両立する観点や生産性等の観点から、表層と基材のみからなることが好ましい。この場合、表層は集電体の両表面に存在するので、2つの表層と1つの基材（基材層）とからなる3層構造となり得る。このような積層構造体の表面には、電池内において被膜がさらに形成され得る。あるいは、上記集電体には表層と基材（基材層）との間に任意に追加の層が設けられていてもよい。そのような層の材質は導電性であればよく、その限りにおいて特に限定されない。例えば、上記基材を構成する材料として例示した導電性材料を好ましく用いることができる。上記層の厚さも特に限定されず、目的に応じて集電体の総厚の範囲内で適宜設定され得る。

【0025】

10

20

30

40

50

本明細書における集電体の強度として、例えば、集電体の引張強さが、 150 MPa 以上（例えば 170 MPa 以上、典型的には 180 MPa 以上）であることが好ましい。引張強さの測定方法としては、例えば次のような方法を採用することができる。すなわち、長さ 180 mm 、幅 15 mm の短冊状の測定サンプルを用意する。次に、このサンプルの長尺方向の一端を固定し、長尺方向の他端を 5 mm/分 の速度で引っ張ることにより荷重を加える。そして、サンプルが耐えた最大荷重を測定し、この測定値をサンプルの長尺方向に直交する断面積（サンプルの幅×厚さ）で除すことにより、引張強さ（ MPa ）を求める。

【0026】

また、集電体の伸びは、 1.0% 以上（例えば 2% 以上、典型的には 3% 以上）であることが好ましい。伸びの測定方法としては、例えば次のような方法を採用することができる。すなわち、長さ 180 mm 、幅 15 mm の短冊状の測定サンプルを用意し、このサンプルの長尺方向の中央近傍に、長尺方向において 50 mm 間隔となる2つのマーク（具体的には幅方向に平行する2本の線分）をつける。次に、このサンプルの長尺方向の一端を固定し、長尺方向の他端を 5 mm/分 の速度で引っ張ることにより荷重を加える。そして、サンプルが破断した後にマーク間距離を測定し、該測定値（ mm ）から原標点間距離（ 50 mm ）を差し引いた距離（ mm ）を原標点間距離で除すことにより、伸び（ $\%$ ）を求める。

【0027】

上述のような基材と表層とを有する集電体は、シート状の基材の両面に同じくシート状の表層を積層した複合材（積層材）であることが好ましい。そのような複合材は、典型的には、上記基材の両面に上記表層がクラッド（オーバーレイクラッド、エッジレイクラッド等）されたクラッド材（好適には Al クラッド材）であることが特に好ましい。このようなクラッド材は、基材と表層とが金属組織学的に接合したものであり得るため、高電位充放電による電池容量の低下を抑制し得る表面を実現しながら、十分な強度を有する集電体となり得る。クラッド材の製法は特に限定されず、所定の条件下で圧延プレスする等、従来公知の手法を適宜採用すればよい。

【0028】

あるいは、シート状の基材に対して電解めっき処理を施し、基材の両表面（両表面の少なくとも活物質層非形成部）に電解めっき処理層を形成して、これを表層としてもよい。そのような電解めっき処理方法は特に限定されず、従来公知の手法を適宜採用することができる。例えば、所定の非水溶媒（例えば、ジメチルスルホン等のジアルキルスルホン）を用いた Al 含有電解液を、所定の温度条件（例えば $80 \sim 110$ 、典型的には $90 \sim 110$ ）かつ所定の印加電流密度条件（例えば $100 \sim 1000\text{ A/m}^2$ 、典型的には $100 \sim 500\text{ A/m}^2$ ）の下、陽極として高純度 Al 、陰極として基材を用いて所定の時間（例えば $1 \sim 90$ 分、典型的には $3 \sim 60$ 分）電解めっき処理を行うことにより電解めっき処理層（表層）を形成することができる。上記の条件で処理を行うことにより、 Al 含有率が 99.85 質量%以上の緻密な表層を効率よく基材の表面に形成することができる。

【0029】

あるいは、表層の形成は、真空蒸着法（典型的にはスパッタリング法）等の蒸着法、溶融めっき処理、溶射等の手法により行うことも可能である。これらは従来公知の手法を採用することにより行うことができるので、ここでは特に説明しない。また、上記手法の処理条件は、表層の Al 含有率が 99.85 質量%以上となる範囲で適宜設定すればよい。

【0030】

次に、ここで開示される集電体を用いて作製される非水電解液二次電池の好適な実施形態として、リチウム二次電池を例にして説明するが、本発明の適用対象をこの電池に限定することを意図したものではない。例えば、リチウムイオン（ Li イオン）以外の金属イオン（例えばナトリウムイオン）を電荷担体とする非水電解液二次電池に本発明を適用することも可能である。また、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な

10

20

30

40

50

電池一般をいい、リチウム二次電池等の蓄電池（すなわち化学電池）のほか、電気二重層キャパシタ等のキャパシタ（すなわち物理電池）を包含する。また、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとして Li^+ イオンを利用し、正負極間における Li^+ イオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。その限りにおいて、例えば、 Li^+ イオン以外の金属イオン（例えばナトリウムイオン）を電荷担体として併用する二次電池も本明細書における「リチウム二次電池」に包含され得る。一般にリチウムイオン二次電池と称される電池は、本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

【0031】

図2および図3に示すように、リチウム二次電池100は、角型箱状の電池ケース10と、電池ケース10内に收容される捲回電極体20とを備える。電池ケース10は上面に開口部12を有している。この開口部12は、捲回電極体20を開口部12から電池ケース10内に收容した後、蓋体14によって封止される。電池ケース10内にはまた、非水電解液25が收容されている。蓋体14には、外部接続用の外部正極端子38と外部負極端子48とが設けられており、それら端子38, 48の一部は蓋体14の表面側に突出している。また、外部正極端子38の一部は電池ケース10内部で内部正極端子37に接続されており、外部負極端子48の一部は電池ケース10内部で内部負極端子47に接続されている。

【0032】

図4に示すように、捲回電極体20は、長尺シート状の正極（正極シート）30と、長尺シート状の負極（負極シート）40とを備える。正極シート30は、長尺状の正極集電体32とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された正極活物質層34とを備える。正極集電体32は上述の正極集電体であり、図5に示すように、基材32aと表層32b1, 32b2を有する3層構造の複合材である。

【0033】

負極シート40は、長尺状の負極集電体42とその少なくとも一方の表面（典型的には両面）に形成された負極活物質層44とを備える。捲回電極体20はまた、長尺シート状の2枚のセパレータ（セパレータシート）50A, 50Bを備える。正極シート30および負極シート40は、2枚のセパレータシート50A, 50Bを介して積層されており、正極シート30、セパレータシート50A、負極シート40、セパレータシート50Bの順に積層されている。該積層体は、長尺方向に捲回されることによって捲回体とされ、さらにこの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形状に成形されている。このような捲回電極体は、作製に際して集電体が変形するため、集電体は所定以上の強度を有することが要求される。ここで開示される正極集電体は、A1含有率が高いにもかかわらず、扁平形状の捲回電極体用の集電体として十分な強度を有するので、上記捲回電極体に対して好ましく適用され得る。なお、電極体は捲回電極体に限定されない。電池の形状や使用目的に応じて、例えばラミネート型等、適切な形状、構成を適宜採用することができる。

【0034】

捲回電極体20の幅方向（捲回方向に直交する方向）の中心部には、正極集電体32の表面に形成された正極活物質層34と、負極集電体42の表面に形成された負極活物質層44とが重なり合って密に積層された部分が形成されている。また、正極シート30の幅方向の一方の端部には、正極活物質層34が形成されずに正極集電体32が露出した部分（正極活物質層非形成部36）が設けられている。この正極活物質層非形成部36は、セパレータシート50A, 50Bおよび負極シート40からはみ出た状態となっている。すなわち、捲回電極体20の幅方向の一端には、正極集電体32の正極活物質層非形成部36が重なり合った正極集電体積層部35が形成されている。また、捲回電極体20の幅方向の他端にも、上記一端の正極シート30の場合と同様に、負極集電体42の負極活物質層非形成部46が重なり合った負極集電体積層部45が形成されている。なお、セパレータシート50A, 50Bは、正極活物質層34および負極活物質層44の積層部分の幅よ

10

20

30

40

50

り大きく、捲回電極体 20 の幅より小さい幅を有する。これを正極活物質層 34 および負極活物質層 44 の積層部分に挟むように配することで、正極活物質層 34 および負極活物質層 44 が互いに接触して内部短絡が生じることを防いでいる。

【0035】

次に、上述のリチウム二次電池を構成する各構成要素について説明する。リチウム二次電池の正極（例えば正極シート）を構成する正極集電体としては、上述の集電体が採用される。正極活物質層は、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材（バインダ）等の添加材を含有し得る。

【0036】

正極活物質としては、SOC (State of Charge; 充電状態) 0% ~ 100% のうち少なくとも一部範囲における作動電位 ($v_{s, Li/Li^+}$) が一般的なリチウム二次電池（作動電位の上限が 4.2 V 程度）よりも高いものを用いる。例えば、作動電位の上限（作動上限電位）が 4.5 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の正極活物質を好ましく使用することができる。換言すれば、SOC 0% ~ 100% における作動電位の最高値が 4.5 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の正極活物質を好ましく使用することができる。このような正極活物質を用いることにより、正極が 4.5 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以上の高い電位で作動するリチウム二次電池が実現され得る。正極活物質の作動上限電位 ($v_{s, Li/Li^+}$) は、4.5 V より高いことが好ましく、4.6 V 以上（例えば 4.7 V 以上、典型的には 4.8 V 以上）がより好ましい。上記作動電位の上限は特に限定されないが、5.5 V 以下（例えば 5.3 V 以下、典型的には 5.2 V 以下）であり得る。なお、一般に SOC 0% ~ 100% の間で正極活物質の作動電位が最も高くなるのは SOC 100% を含む範囲であるため、通常は、SOC 100%（すなわち満充電状態）における正極活物質の作動電位を通じて、当該正極活物質の作動電位の上限（典型的には、4.5 V 以上か否か）を把握することができる。また、本明細書においては、上記正極活物質の作動電位を正極の作動電位として把握し得るものとする。

【0037】

ここで、正極活物質の作動電位としては、以下のようにして測定される値を採用することができる。すなわち、測定対象となる正極活物質を含む正極を作用極 (WE) として用い、対極 (CE) としての金属リチウムと、参照極 (RE) としての金属リチウムと、エチレンカーボネート (EC) : ジメチルカーボネート (DMC) = 30 : 70 (体積基準) の混合溶媒中に約 1 mol/L の $LiPF_6$ を含む電解液と、を用いて三極セルを構築する。このセルの SOC 値を、当該セルの理論容量に基づき、SOC 0% から SOC 100% まで 5% 刻みで調整する。SOC の調整は、例えば一般的な充放電装置やポテンショスタットを用いて、WE と CE の間で定電流充電することによって行うことができる。そして、各 SOC 値に調整したセルを 1 時間放置した後の WE と RE との間の電位を測定し、その電位を当該 SOC 値における上記正極活物質の作動電位 ($v_{s, Li/Li^+}$) とすればよい。

【0038】

正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質として使用でき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。正極活物質は、典型的には平均粒径 1 ~ 20 μm （例えば 2 ~ 10 μm ）程度の粒子状であり得る。なお、本明細書において「平均粒径」とは、特記しない限り、一般的なレーザ回折式粒度分布測定装置により得られる体積基準の粒度分布におけるメジアン径 (D_{50}) を指すものとする。正極活物質としては、例えば、リチウム (Li) と少なくとも 1 種の遷移金属元素とを構成金属元素として含むスピネル構造や層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物や、ポリアニオン型（例えばオリビン型）のリチウム遷移金属複合酸化物等を用いることができる。

【0039】

スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば、遷移金属として少なくとも Mn を含有するスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が挙げられる。より具体

的には、一般式： $\text{Li}_p\text{Mn}_{2-q}\text{M}_q\text{O}_4 + \alpha$ で表される、スピネル構造のリチウムマンガ複合酸化物が挙げられる。ここで、 p は、 $0.9 \leq p \leq 1.2$ であり； q は、 $0 \leq q \leq 2$ であり、典型的には $0 \leq q \leq 1$ （例えば $0.2 \leq q \leq 0.6$ ）であり； α は、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ で電荷中性条件を満たすように定まる値である。 q が 0 より大きい場合（ $0 < q$ ）、 M は Mn 以外の任意の金属元素または非金属元素から選択される 1 種または 2 種以上であり得る。より具体的には、 Na 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Cr 、 Mo 、 Fe 、 Co 、 Rh 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Zn 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sn 、 La 、 W 、 Ce 等であり得る。なかでも、 Fe 、 Co 、 Ni 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を好ましく採用することができる。具体例としては、 LiMn_2O_4 、 LiCrMnO_4 等が挙げられる。

10

【0040】

特に好ましい一態様として、上記一般式における M が少なくとも Ni を含む化合物（リチウムニッケルマンガ複合酸化物）が挙げられる。より具体的には、一般式： $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}^1_z)\text{O}_4 + \beta$ で表されるスピネル構造のリチウムニッケルマンガ複合酸化物が挙げられる。ここで、 M^1 は、 Ni 、 Mn 以外の任意の遷移金属元素または典型金属元素（例えば、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Cr 、 Zn および Al から選択される 1 種または 2 種以上）であり得る。なかでも、 M^1 は、3 価の Fe および Co の少なくとも一方を含むことが好ましい。あるいは、半金属元素（例えば、 B 、 Si および Ge から選択される 1 種または 2 種以上）や非金属元素であってもよい。また、 x は、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり； y は、 $0 < y \leq 1$ であり； z は、 $0 \leq z \leq 1$ であり； $y + z < 2$ （典型的には $y + z \leq 1$ ）であり； β は上記 α と同様であり得る。好ましい一態様では、 y は、 $0.2 \leq y \leq 1.0$ （より好ましくは $0.4 \leq y \leq 0.6$ 、例えば $0.45 \leq y \leq 0.55$ ）であり； z は、 $0 \leq z < 1.0$ （例えば $0 \leq z \leq 0.3$ ）である。具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。上記の組成を有することにより、充電終止時の正極電位を高電位化（典型的には 4.5 V （ Vs. Li/Li^+ ）以上に高電位化）させることができ、 5 V 級のリチウム二次電池を構築することができる。上記の組成を有する化合物はまた、耐久性にも優れる。なお、化合物（酸化物）がスピネル構造を有しているか否かについては、X 線構造解析（好ましくは単結晶 X 線構造解析）によって判別することができる。より具体的には、 $\text{CuK}\alpha$ 線（波長 0.154051 nm ）を用いた X 線回折装置（例えばリガク社製の「単結晶自動 X 線構造解析装置」）を用いた測定により判別することができる。

20

30

【0041】

あるいは、正極活物質は下記の化合物であってもよい。

(1) 一般式 LiMO_2 で表される、典型的には層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物。ここで、 M は、 Ni 、 Co 、 Mn 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

(2) 一般式 Li_2MO_3 で表されるリチウム遷移金属複合酸化物。ここで、 M は、 Mn 、 Fe 、 Co 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 Li_2MnO_3 、 Li_2PtO_3 等が挙げられる。

40

(3) 一般式 LiMPO_4 で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）。ここで、 M は、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Co 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 等が挙げられる。

(4) 一般式 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ で表されるリチウム遷移金属化合物（リン酸塩）。ここで、 M は、 Mn 、 Ni 、 Co 等の遷移金属元素の少なくとも 1 種を含み、他の金属元素または非金属元素をさらに含んでよい。具体例としては、 LiMnPO_4F 等が挙げられる。

(5) LiMO_2 と Li_2MO_3 との固溶体。ここで、 LiMO_2 は上記 (1) に記載の一般式で表される組成を指し、 Li_2MO_3 は上記 (2) に記載の一般式で表される組成

50

を指す。具体例としては、 $0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 - 0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ で表される固溶体が挙げられる。

【0042】

上述の正極活物質は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、正極活物質は、上記スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物（好適にはリチウムニッケルマンガン複合酸化物）を、使用する全正極活物質のうち50質量%以上（典型的には50～100質量%、例えば70～100質量%、好ましくは80～100質量%）の割合で含有することが好ましく、正極活物質は、実質的にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物（好適にはリチウムニッケルマンガン複合酸化物）からなることがより好ましい。

10

【0043】

上述の層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物（層状化合物）は4.5V（vs. Li/Li^+ ）以上の高電位になると結晶構造が崩れ、化合物を構成する遷移金属（例えばMn）が電解液中に徐々に溶出する傾向がある。そのため、充放電を繰り返すと電池容量が徐々に低下し、耐久性が悪化する虞がある。そのような観点から、他の好ましい一態様として、正極活物質は実質的に層状化合物を含有しないものであってもよい。より具体的には、全正極活物質に占める上記層状化合物の割合が5質量%以下、典型的には2質量%以下、好ましくは1質量%以下（より好ましくは0.1質量%以下）であることが好ましい。

【0044】

20

導電材としては、種々の炭素材料を好ましく用いることができる。例えば、種々のカーボンブラック、コークス、活性炭、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等の炭素材料から選択される1種または2種以上であり得る。なかでも、比較的粒径が小さく比表面積が大きいカーボンブラック（典型的には、アセチレンブラック（AB））を好ましく用いることができる。あるいは、Cu、Ni等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等であってもよい。これらは、1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

【0045】

結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物を用いて正極活物質層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を結着材として好ましく採用することができる。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）等のゴム類；が例示される。あるいは、溶剤系の組成物を用いて正極活物質層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサ이드（PEO）等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いてもよい。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に、正極活物質層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

30

40

【0046】

正極活物質層に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ70～97質量%（例えば75～95質量%）であることが好ましい。また、正極活物質層に占める添加材の割合は特に限定されないが、導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ1～20質量部（例えば2～15質量部、典型的には3～12質量部）とすることが好ましい。結着材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ0.8～10質量部（例えば1～7質量部、典型的には2～5質量部）とすることが好ましい。

【0047】

正極集電体上への正極活物質層の単位面積当たりの目付量（正極活物質層形成用組成物

50

の固形分換算の塗付量)は特に限定されるものではないが、十分な導電経路(伝導パス)を確保する観点から、正極集電体の片面当たり 3 mg/cm^2 以上(例えば 5 mg/cm^2 以上、典型的には 6 mg/cm^2 以上)であり、 45 mg/cm^2 以下(例えば 28 mg/cm^2 以下、典型的には 15 mg/cm^2 以下)とすることが好ましい。

【0048】

負極(例えば負極シート)を構成する負極集電体としては、従来のリチウム二次電池と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電体の形状は、電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。負極集電体の厚さも特に限定されず、例えば $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度とすることが出来る。

10

【0049】

負極活物質層には、電荷担体となる Li イオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の1種または2種以上を使用することができる。負極活物質は、典型的には平均粒径 $1\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ (例えば $8\sim 25\text{ }\mu\text{m}$)程度の粒子状であり得る。そのような負極活物質としては、例えばリチウム二次電池で一般的に用いられる炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン(黒鉛)、アモルファスカーボン等が挙げられる。少なくとも一部にグラファイト構造(層状構造)を含む粒子状の炭素材料(カーボン粒子)が好ましく用いられる。なかでも、天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。上記天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。なかでも特に、還元電位(vs. Li/Li^+)が凡そ 0.5 V 以下(例えば 0.2 V 以下、典型的には 0.1 V 以下)の負極活物質を用いることが好ましい。上記還元電位を有する負極活物質を用いることによって、高いエネルギー密度が実現され得る。そのような低電位となり得る材料としては、黒鉛系の炭素材料(典型的にはグラファイト粒子)が挙げられる。負極活物質層に占める負極活物質の割合は凡そ $50\text{ 質量}\%$ を超え、凡そ $90\sim 99\text{ 質量}\%$ (例えば $95\sim 99\text{ 質量}\%$ 、典型的には $97\sim 99\text{ 質量}\%$)であることが好ましい。

20

30

【0050】

負極活物質層は、負極活物質の他に、一般的なりチウム二次電池の負極活物質層に配合され得る1種または2種以上の結着材や増粘材その他の添加材を必要に応じて含有することができる。結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物または溶剤系の組成物に対して、正極活物質層に含有され得るものを好ましく用いることができる。そのような結着材は、結着材として用いられる他に負極活物質層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。負極活物質層に占めるこれら添加材の割合は特に限定されないが、凡そ $0.8\sim 10\text{ 質量}\%$ (例えば凡そ $1\sim 5\text{ 質量}\%$ 、典型的には $1\sim 3\text{ 質量}\%$)であることが好ましい。

【0051】

40

負極集電体上への負極活物質層の単位面積当たりの目付量(負極活物質層形成用組成物の固形分換算の塗付量)は特に限定されるものではないが、十分な導電経路(伝導パス)を確保する観点から、負極集電体の片面当たり 2 mg/cm^2 以上(例えば 3 mg/cm^2 以上、典型的には 4 mg/cm^2 以上)であり、 40 mg/cm^2 以下(例えば 22 mg/cm^2 以下、典型的には 10 mg/cm^2 以下)とすることが好ましい。

【0052】

正極と負極とを隔てるように配置されるセパレータ(セパレータシート)は、正極活物質層と負極活物質層とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する部材であればよい。セパレータの好適例としては、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、厚さ $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 程度の合成樹脂製(例えばポリエチレン(PE)、ポリブ

50

ロピレン（PP）、またはこれらを組み合わせた２層以上の構造を有するポリオレフィン製）多孔質セパレータシートを好適に使用し得る。このセパレータシートには耐熱層が設けられていてもよい。なお、非水電解液に代えて、例えば上記電解液にポリマーが添加されたような固体状（ゲル状）電解質を使用する場合には、電解質自体がセパレータとして機能し得るため、セパレータが不要になることがあり得る。

【００５３】

リチウム二次電池に注入される非水電解液の典型例としては、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する電解液が挙げられる。上記非水溶媒としては、例えば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）、１，２-ジメトキシエタン、１，２-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、２-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、１，３-ジオキサラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトンが挙げられる。また、モノフルオロエチレンカーボネート（M FEC）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）のようなフッ素化カーボネートも好ましく用いることができる。これらは１種を単独でまたは２種以上を混合して用いることができる。なかでも、EC、DMC、EMCが好ましい。

【００５４】

上記支持塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 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 等のリチウム化合物（リチウム塩）の１種または２種以上を用いることができる。なお、支持塩の濃度は特に限定されないが、凡そ $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ （例えば $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、典型的には $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ ）の濃度とすることができる。

【００５５】

非水電解液は、本発明の目的を大きく損なわない範囲で、必要に応じて任意の添加剤を含んでもよい。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（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、 LiPO_2F_2 で表されるジフルオロリン酸リチウム）や、リチウムビスオキサレートボレート（ LiBOB ）等が挙げられる。また例えば、過充電対策で用いられ得るシクロヘキシルベンゼン、ピフェニル等の添加剤が使用されていてもよい。

【００５６】

ここで開示される技術の適用対象は、 4.5 V （ Vs. Li/Li^+ ）以上の高い電位で作動する正極を用いる非水電解液二次電池（典型的にはリチウム二次電池）である。このような高電位充放電が可能な二次電池において、ここで開示される正極集電体表面に形成される良質な被膜が、集電体からの Al 溶出を有意に抑制する。その結果、上記のような高電位充放電を行い得る二次電池において、電池抵抗の増加が抑制され、電池容量の低下が有意に抑制される。

【００５７】

上述のように、ここで開示されるリチウム二次電池は、 4.5 V 以上の高電位充放電に起因する電池容量の低下が有意に抑制されており、かつ集電体が十分な強度を有するので、各種用途の二次電池として利用可能である。例えば、図６に示すように、リチウム二次電池１００は、自動車等の車両１に搭載され、車両１を駆動するモータ等の駆動源用の電源として好適に利用することができる。したがって、本発明は、上記リチウム二次電池（典型的には複数直列接続してなる組電池）１００を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）１を提供することができる。

10

20

30

40

50

【0058】

次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明を実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り質量基準である。

【0059】

< 例 1 >

[正極集電体の作製]

基材として、A1シート（A3003、A1含有率96.85%）を用意した。また、表層として、2枚のA1シート（A1085、A1含有率99.85%）を用意した。基材を2枚の表層で挟むように重ね合わせて、基材と表層とがクラッドされるように、かつ総厚が15 μm となるように圧延プレスすることで、例1に係る正極集電体を得た。正極集電体の各層の厚さは、各表層が約4 μm 、基材が約7 μm であった。基材と表層の種類とA1含有率を表1に示す。

【0060】

[正極シートの作製]

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末（NiMnスピネル）と、導電材としてABと、結着材として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-ピロリドンで混合して、ペースト状の正極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を上記正極集電体に均一に塗付した。塗付物を乾燥させ、プレスすることにより正極シートを得た。

【0061】

[負極シートの作製]

負極活物質として天然黒鉛系材料（平均粒子径：20 μm 、格子定数 C_0 ：0.67 nm、c軸方向の結晶厚さ L_c ：27 nm）と、結着材としてSBRと、増粘材としてCMCとを、これらの材料の質量比が98:1:1となるように水で混合して、ペースト状の負極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を銅箔（厚さ15 μm ）に均一に塗付した。このとき、負極の理論容量：正極の理論容量の比率が1:1.5となるように塗付量を調節した。塗付物を乾燥させ、プレスすることにより負極シートを得た。

【0062】

[リチウム二次電池の構築]

上記のようにして作製した正極シートと負極シートとを、それぞれ4.4 cm角となり、かつタブを有するように切断し、タブ部の活物質層を剥がしとって、シール付きリードを取り付けた。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重ね合わせることで電極体を作製した。セパレータシートとしては、PP/PE/PPからなる3層構造のセパレータシート（厚さ：20 μm ）を使用した。この電極体をアルミラミネートフィルム製の袋に収容し、非水電解液を袋内に注入した。非水電解液としては、ECとEMCとの30:70（体積比）混合溶媒に、支持塩として約1 mol/Lの LiPF_6 を溶解させた電解液を用いた。袋内を真空にひきながらアルミラミネートフィルムとリードに取り付けられたシール部とを熱溶着して内部を封止（密封）することにより、容量60 mAhのラミネート型電池を作製した。

【0063】

< 例 2 ~ 4 >

正極集電体の基材と表層を表1に示すものに変更した他は例1と同様にして例2~4に係るリチウム二次電池を作製した。

【0064】

< 例 5 ~ 8 >

正極集電体として表1に示す材料（厚さ15 μm ）を用いた他は例1と同様にして例5~8に係るリチウム二次電池を作製した。

【0065】

[500サイクル後の容量維持率]

上記で得られた各電池に対して、温度 25℃ にて、1/5C のレートで 4.9V まで定電流 (CC) 充電を行った後、電流値が 1/50C になるまで定電圧 (CV) 充電を行い、満充電状態とした。その後、1/5C のレートで 3.5V まで CC 放電し、このときの容量を初期放電容量とした。次いで、40℃ の温度環境において、4.9V まで 2C の CC 充電を行った後、同じレートで 3.5V まで CC 放電を行う操作を 1 サイクルとして、この操作を 500 サイクル繰り返した。その後、初期放電容量と同じ手順で放電容量を測定した。500 サイクル後の放電容量から初期放電容量を除することにより 500 サイクル後の容量維持率 (%) を求めた。得られた結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

表 1

	集電体材料 (Al 含有率%)		容量維持率 (%)
	基材	表層	
例 1	A3003 (96.85%)	A1085 (99.85%)	58
例 2	A3003 (96.85%)	A1N99 (99.99%)	57
例 3	A1N30 (99.30%)	A1N99 (99.99%)	61
例 4	A3003 (96.85%)	A1N30 (99.30%)	46
例 5	A3003 (96.85%)		47
例 6	A1N30 (99.30%)		44
例 7	A1085 (99.85%)		59
例 8	A1N99 (99.99%)		57

【0067】

表 1 に示されるように、例 5～8 の結果から、集電体を構成する Al 含有率が高くなるほど容量維持率は高くなる傾向が認められた。また、集電体を複合構造とした例 1～4 では、表層の Al 含有率が高くなるほど容量維持率が高くなる傾向が認められた。特に、集電体表面の Al 含有率が 99.5% 以上の例 1～3, 7, 8 と、Al 含有率が 99.5% 未満の例 4～6 とを比べると、容量維持率に有意な差が認められた。これは、集電体表面の Al 含有率が高くなったことで、Al を含有する良質で安定な被膜が集電体表面に形成され、集電体からの Al 溶出が抑制されたためと考えられる。Al 含有率の上昇は強度低下を招く虞があることを考慮すると、集電体の表層として高 Al 含有率の材料を採用し、基材として強度に優れる材料を採用することにより、4.5V 以上の作動電位を示す正極活物質を用いる二次電池において、高電位充放電に起因する電池容量の低下を有意に抑制することが可能であり、かつ上記二次電池用集電体として十分な強度を有する集電体を実現し得ることがわかる。また、この集電体を用いることにより、高電位充放電用途に好適

10

20

30

40

50

な非水電解液二次電池を構築し得ることがわかる。

【 0 0 6 8 】

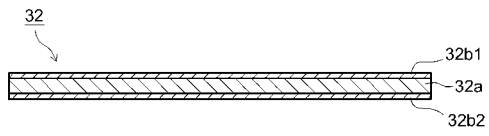
以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

【 符号の説明 】

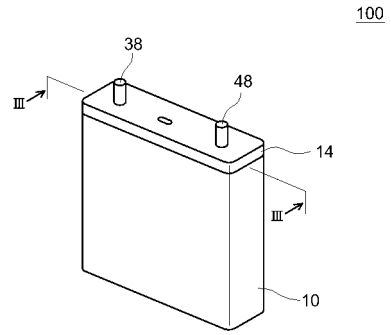
【 0 0 6 9 】

1	自動車（車両）	
1 0	電池ケース	
1 2	開口部	10
1 4	蓋体	
2 0	捲回電極体	
2 5	非水電解液	
3 0	正極（正極シート）	
3 2	正極集電体	
3 2 a	基材（正極集電体の基材）	
3 2 b 1 , b 2	表層（正極集電体の表層）	
3 4	正極活物質層	
3 5	正極集電体積層部	
3 6	正極活物質層非形成部	20
3 7	内部正極端子	
3 8	外部正極端子	
4 0	負極（負極シート）	
4 2	負極集電体	
4 4	負極活物質層	
4 5	負極集電体積層部	
4 6	負極活物質層非形成部	
4 7	内部負極端子	
4 8	外部負極端子	
5 0 A , 5 0 B	セパレータ（セパレータシート）	30
1 0 0	リチウム二次電池	

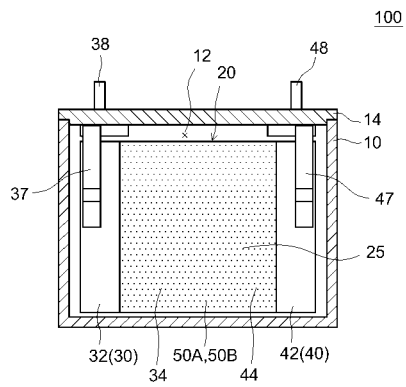
【図 1】



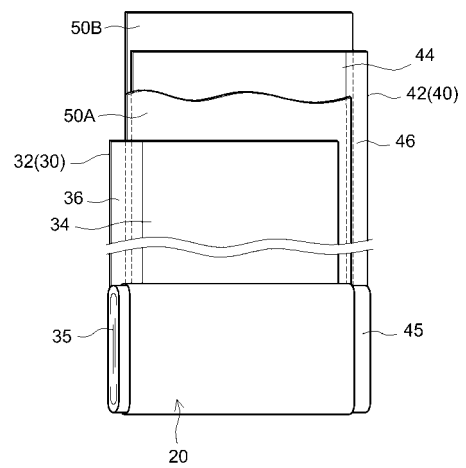
【図 2】



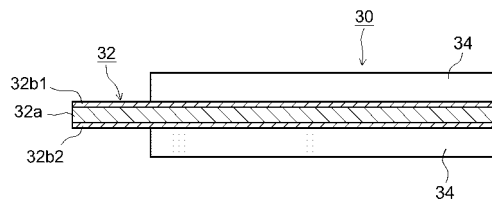
【図 3】



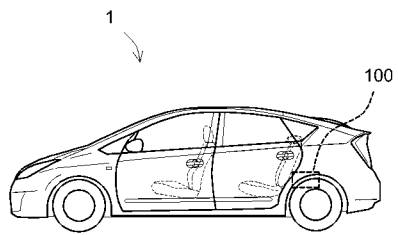
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ14 CJ07 DJ07 EJ01 HJ00 HJ01 HJ18
5H050 AA08 AA09 BA15 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 DA07 DA08 DA10 DA11 EA08 EA23 FA18 HA00 HA01
HA18