(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
2011 年 11 月 3 日(03.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/135684 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057543

(22) 国際出願日: 2010 年 4 月 28 日(28.04.2010)

(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): 中野 智弘 (NAKANO Tomohiro) [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). 岡田 行広 (OKADA Yukihiro) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人コスモス特許事務所(COSMOS PATENT OFFICE); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目２番２２号 名古屋センタービル別館２階 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.

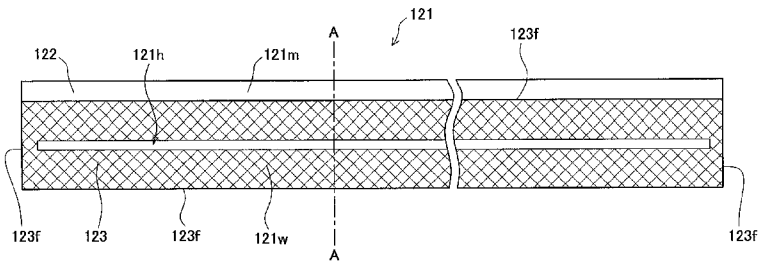
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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)）

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, VEHICLE, AND BATTERY-USE APPARATUS

(54) 発明の名称 : 非水電解液二次電池、車両及び電池使用機器

[図3]



(57) **Abstract**: Provided are a non-aqueous electrolyte secondary battery which is capable of preventing reduction in apparent battery capacity caused by repeating the discharge or charge of a large current under a low temperature environment, a vehicle on which the non-aqueous electrolyte secondary battery is mounted, and a battery-use apparatus. Provided are a lithium ion secondary battery (non-aqueous electrolyte secondary battery) (100) provided with a wounded electrode body (120) around which a positive plate (121) including a positive electrode collector foil (122) and a positive electrode active material layer (123) and a negative plate (131) including a negative electrode collector foil (132) and a negative electrode active material layer (133) are wound through a separator (141), a vehicle, and a battery-use apparatus. In the lithium ion secondary battery, the wounded electrode body (120) is formed on the positive plate (121) on the inner side in a spreading direction of the positive plate (121) as compared to an outer periphery (123f) of the positive electrode active material layer (123), and the lithium ion secondary battery has a positive depressed area (121h) which is formed by thinning the positive electrode active material layer (123) or by exposing the positive electrode collector foil (122) without the positive electrode active material layer (123).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/135684 A1

本発明は、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる非水電解液二次電池、並びに、この非水電解液二次電池を搭載した車両及び電池使用機器を提供することを 目的とする。 本発明は、正極集電箔（１２２）及び正極活物質層（１２３）を含む正極板（１２１）と、負極集電箔（１３２）及び負極活物質層（１３３）を含む負極板（１３１）とを、セパレータ（１４１）を介して捲回した捲回型電極体（１２０）を備えるリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）（１００）であって、捲回型電極体（１２０）が、正極板（１２１）に、正極活物質層（１２３）の外周縁（１２３ｆ）よりも、正極板（１２１）の拡がり方向内側に形成され、正極活物質層（１２３）が薄くされてなるか、または正極活物質層（１２３）が存在しないで正極集電箔（１２３）が露出してなる正極凹領域（１２１ｈ）を有するリチウムイオン二次電池、このリチウムイオン二次電池を搭載した車両及び電池使用機器に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解液二次電池、車両及び電池使用機器

技術分野

[0001] 本発明は、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回しまたは積層してなる電極体を備える非水電解液二次電池に関する。また、この非水電解液二次電池を搭載する車両及び電池使用機器に関する。

背景技術

[0002] 従来より、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回しまたは積層してなる電極体を備える非水電解液二次電池が知られている。正極板は、正極集電箔上に正極活物質層が形成されており、負極板は、負極集電箔上に負極活物質層が形成されている。更に、この非水電解液二次電池において、正極板や負極板の正極活物質層や負極活物質層（以下、単に「活物質層」とも言う）に、凹溝を設けたものが知られている。電池の製造の際に、この凹溝を通じて、電解液が電極体内に含浸し易くするためである。或いは、電池の使用時に、この凹溝を通じて、電解液が電極体の内部や電極体の内部と外部との間を流通し易くするためである。例えば特許文献１～３に、活物質層にこのような凹溝を設けたものが開示されている。

[0003] 具体的には、特許文献１～３には、長尺状の正極板と長尺状の負極板とを長尺状のセパレータを介して捲回した捲回型電極体を備える非水電解液二次電池が開示されている（特許文献１の図１等、特許文献２の図６等、特許文献３の図７等を参照）。加えて、特許文献３には、矩形状の正極板と矩形状の負極板とを矩形状のセパレータを介して複数層積層した積層型電極体を備える非水電解液二次電池も開示されている（特許文献３の図４等を参照）。

[0004] 特許文献１，２の非水電解液二次電池では、活物質層にその幅方向に延びる凹溝が多数形成されている（特許文献１の図２等、特許文献２の図１等を参照）。また、これらの特許文献１，２には、活物質層に格子状に多数の凹溝を形成する形態も開示されている（特許文献１の図４等、特許文献２の図

２等を参照）。

一方、特許文献３の非水電解液二次電池では、捲回型電極体を構成する正極板や負極板において、活物質層に長手方向に延びる凹溝が形成されている（特許文献３の図１等を参照）。また、この特許文献３には、積層型電極体を構成する正極板や負極板において、活物質層にその長辺に沿って延びる凹溝が形成されている（特許文献３の図４等を参照）。

[0005] これら特許文献１～３に示された凹溝は、いずれも、凹溝の両端が活物質層の外周縁まで形成されている（凹溝が活物質層の端から端まで形成されている）ので、電極体を構成した状態で電極体外部と連通している。これにより、電池の製造の際には、この凹溝を通じて、電解液が電極体内に含浸し易くなる旨が記載されている。また、電池の使用時には、この凹溝を通じて、電解液が電極体の内部や電極体の内部と外部との間を流通し易くなる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００１－１７６５５８号公報

特許文献2：特開２００１－３５４８４号公報

特許文献3：特開平１０－２７００１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、凹溝を設けることなく、活物質層をベタ状に形成した従来のリチウムイオン二次電池では、低温環境下で大電流の放電を行うと、電極体の熱膨張に伴い、電極体内に存在する電解液に圧力が掛かる。一方、放電に伴って負極活物質層付近の電解液のリチウムイオン濃度が上がり、この濃度の高い電解液が、電極体の内部から外部に押し出される。従って、低温環境下で大電流の放電を繰り返すと、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が徐々に低くなる現象が生じる。そうすると、電極体内部で電池反応に寄与し

得るリチウムイオンが少なくなるので、見掛けの電池容量が小さくなってしまう。

[0008] これとは逆に、このリチウムイオン二次電池において、低温環境下で大電流の充電を行うと、電極体の熱膨張に伴い、電極体内に存在する電解液に圧力が掛かる。一方、充電に伴って負極活物質層付近の電解液のリチウムイオン濃度が下がり、この濃度の低い電解液が、電極体の内部から外部に押し出される。従って、低温環境下で大電流の充電を繰り返すと、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が徐々に高くなる現象が生じる。そうすると、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が好適な範囲を超えるので、この場合も、電池反応が低下し、見掛けの電池容量が小さくなってしまう。

このように、従来のリチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返すと、見掛けの電池容量が小さくなるという問題があった。

[0009] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる非水電解液二次電池、並びに、この非水電解液二次電池を搭載した車両及び電池使用機器を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための本発明の一態様は、正極集電箔及びこの上に形成された正極活物質層を含む正極板と、負極集電箔及びこの上に形成された負極活物質層を含む負極板と、セパレータとを有し、前記正極板と前記負極板とを前記セパレータを介して捲回しまたは積層してなる電極体を備える非水電解液二次電池であって、前記電極体は、前記正極板に、前記正極活物質層の外周縁よりも、前記正極板の拡がり方向内側に形成され、前記正極活物質層が薄くされてなるか、または、前記正極活物質層が存在しないで前記正極集電箔が露出してなる、一又は複数の正極凹領域、及び、前記負極板に、前記負極活物質層の外周縁よりも、前記負極板の拡がり方向内側に形成され、前記負極活物質層が薄くされてなるか、または、前記負極活物質層が存在

しないで前記負極集電箔が露出してなる、一又は複数の負極凹領域、の少なくともいずれかを有する非水電解液二次電池である。

[0011] この非水電解液二次電池は、活物質層の外周縁よりも内側に位置する形態、即ち、活物質層の外周縁までは届かない形態の正極凹領域及び負極凹領域の少なくともいずれかを有する。このため、この非水電解液二次電池では、低温環境下での大電流の放電或いは充電により電極体が熱膨張したときに、濃度の高い（或いは低い）電解液をこの正極凹領域や負極凹領域に一時的に収容できる。これにより、電極体内部の電解液に掛かる圧力が下がると共に、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。

[0012] ところで、前述の活物質層に凹溝を設けた従来技術に係る非水電解液二次電池も、電極体が熱膨張したときに、この凹溝に濃度の高い（或いは低い）電解液を一時的に収容でき、電極体内部の電解液に掛かる圧力を下げることができる。しかし、この凹溝は、活物質層の外部まで連通しているので、凹溝に収容された電解液が外部へ流出し易い。

これに対し、上述の非水電解液二次電池では、正極凹領域や負極凹領域は、活物質層の外周縁よりも内側に形成されており、活物質層の外部に連通していない。このため、この正極凹領域や負極凹領域に一時的に収容された電解液が、電極体外部に流出することもない。

[0013] 従って、この非水電解液二次電池では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返したときに、電極体内部の電解液中のリチウムイオンなど電気伝導を担うイオンの濃度が変化するのを抑制できる。かくして、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる。

[0014] 更に、上記の非水電解液二次電池であって、前記正極凹領域及び前記負極凹領域のうち、前記正極凹領域のみを有する非水電解液二次電池とすると良い。

[0015] 前述の負極凹領域を設けたリチウムイオン二次電池では、低温環境下で大電流の充電を繰り返したときに、この負極凹領域の周囲の負極活物質層に金

属Ｌｉが析出するおそれがある。負極凹領域では、負極活物質層が、薄くなっているかまたは存在しない。このため、充電時に正極活物質層から放出され、負極活物質層に向かって移動したリチウムイオンは、負極凹領域にはドープされ難いかドープされない。このため、負極凹領域の周囲の負極活物質層には、より多くのリチウムイオンが集まるので、この部分で金属Ｌｉが析出し易くなるものと考えられる。

[0016] これに対し、上述の非水電解液二次電池では、負極凹領域は設けないで、正極凹領域のみを設けている。従って、非水電解液二次電池をリチウムイオン二次電池としても、上述のような金属Ｌｉの析出を防止できると共に、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる。

[0017] 更に、上記の非水電解液二次電池であって、前記正極凹領域は、前記正極活物質層が存在しないで前記正極集電箔が露出してなる非水電解液二次電池とすると良い。

[0018] この非水電解液二次電池では、正極凹領域を、正極活物質層が存在しないで正極集電箔が露出した形態としているので、正極活物質層を薄くして形成した正極凹領域に比して、形成容易である。

[0019] 更に、上記のいずれかに記載の非水電解液二次電池であって、前記電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、長尺状の前記セパレータを介して捲回した捲回型電極体であり、前記正極凹領域は、前記正極板の長手方向に延びる長手延伸正極凹領域である非水電解液二次電池とすると良い。

[0020] 捲回型電極体を有する非水電解液二次電池においては、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体が熱膨張したとき、電解液は、主に、活物質層から捲回型電極体の軸線方向外側に向けて押し出される。これに対し、正極活物質層内にその長手方向に延びる正極凹領域（長手延伸正極凹領域）を設ければ、長手方向の広い範囲にわたって電解液を一時的に収容でき、長手方向の広い範囲にわたって捲回型電極体中の電解液が軸線方向外

側（正極板の幅方向外側）に押し出されるのを抑制できる。かくして、この非水電解液二次電池では、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを、より効果的に抑制できる。

[0021] 更に、上記の非水電解液二次電池であって、前記正極板は、前記長手延伸正極凹領域を１つのみ有し、この長手延伸正極凹領域は、長尺状の前記正極活物質層の幅方向中央に設けられた中央長手延伸正極凹領域である非水電解液二次電池とすると良い。

[0022] 前述したように、捲回型電極体を有する非水電解液二次電池においては、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体が熱膨張したときに、電解液は、主に、活物質層から捲回型電極体の軸線方向外側（正極板の幅方向外側）に向けて押し出される。従って、長手延伸正極凹領域（中央長手延伸正極凹領域）を、正極活物質層の幅方向中央に設ければ、幅方向中央以外の部位に設ける場合に比して、幅方向にバランス良く電解液を一時的に収容できる。よって、この非水電解液二次電池では、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを、更に効果的に抑制できる。

しかも、長手延伸正極凹領域（中央長手延伸正極凹領域）を１つのみとしているので、正極凹領域の面積を抑制できる。かくして、正極凹領域を設けることによる正極活物質層の面積減少に伴う電池容量の減少を抑制できる。

[0023] 更に、上記の非水電解液二次電池であって、前記中央長手延伸正極凹領域の幅を、前記正極活物質層の幅の１～２０％の大きさにしてなる非水電解液二次電池とすると良い。

[0024] この非水電解液二次電池では、中央長手延伸正極凹領域の幅を正極活物質層の幅の１％以上としているので、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体が熱膨張したときに、電解液を適切に一時的に収容できる。

一方、中央長手延伸正極凹領域の幅を正極活物質層の幅の２０％以下とし

た。これにより、中央長手延伸正極凹領域を設けたことに伴う正極活物質層の面積の減少による、電池容量の減少を抑制できる。かくして、この非水電解液二次電池では、当初からの電池容量の減少を抑えると共に、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを、より効果的に抑制できる。

なお、中央長手延伸正極凹領域の幅を正極活物質層の幅の３％以上とするのが、電解液をより適切に一時的に収容できる点で、更に好ましい。

[0025] また、他の態様は、上記のいずれかに記載の非水電解液二次電池を搭載し、この非水電解液二次電池に蓄えた電気エネルギを、駆動源の駆動エネルギの全部または一部として使用する車両である。

[0026] 前述の非水電解液二次電池は、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなることを抑制できるので、この非水電解液二次電池を搭載する車両の性能を、長期間にわたり高く維持できる。

なお、「車両」としては、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、フォークリフト、電気車いす、電動アシスト自転車、電動スクータなどが挙げられる。

[0027] また、他の態様は、上記のいずれかに記載の非水電解液二次電池を搭載し、この非水電解液二次電池をエネルギ源の少なくとも１つとして使用する電池使用機器である。

[0028] 前述の非水電解液二次電池は、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなることを抑制できるので、この非水電解液二次電池を搭載する電池使用機器の性能を、長期間にわたり高く維持できる。

なお、「電池使用機器」としては、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話、電池駆動の電動工具、無停電電源装置など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施形態１に係るリチウムイオン二次電池の縦断面図である。

[図2]実施形態１に係り、捲回型電極体を示す斜視図である。

[図3]実施形態１に係り、正極板を示す平面図である。

[図4]実施形態１に係り、正極板の図３におけるＡ－Ａ断面図である。

[図5]実施形態１に係り、負極板を示す平面図である。

[図6]実施形態１に係り、負極板の図５におけるＢ－Ｂ断面図である。

[図7]実施形態１に係り、セパレータを示す平面図である。

[図8]実施形態１に係り、セパレータの図７におけるＣ－Ｃ断面図である。

[図9]実施形態１に係り、正極板と負極板とセパレータとを互いに重ねた状態を示す平面図である。

[図10]実施形態１に係り、正極板と負極板とセパレータとを互いに重ねた状態の、図９におけるＤ－Ｄ断面図である。

[図11]実施形態１に係り、ケース蓋部材、正極電極端子部材及び負極電極端子部材等を示す分解斜視図である。

[図12]実施形態２に係り、負極板を示す平面図である。

[図13]実施形態２に係り、負極板の図１２におけるＥ－Ｅ断面図である。

[図14]実施形態３に係り、正極板を示す平面図である。

[図15]実施形態３に係り、正極板の図１４におけるＦ－Ｆ断面図である。

[図16]実施例１～３及び比較例１，２のリチウムイオン二次電池について、ハイレートパルスサイクル試験のサイクル数と抵抗増加率との関係を示すグラフである。

[図17]実施形態４に係る車両を示す説明図である。

[図18]実施形態５に係るハンマードリルを示す説明図である。

符号の説明

[0030] １００，２００，３００　リチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）

１２０，２２０，３２０　捲回型電極体(電極体)

１２１，３２１　正極板

１２１ｈ，３２１ｈ　正極凹領域

１２２　正極集電箔

１２３，３２３　正極活物質層

１２３ｆ，３２３ｆ　外周縁

１３１，２３１　負極板

２３１ｈ　負極凹領域

１３２　負極集電箔

１３３，２３３　負極活物質層

１３３ｆ，２３３ｆ　外周縁

１４１　セパレータ

７００　車両

８００　ハンマードリル

ＡＸ　軸線

発明を実施するための形態

[0031]（実施形態１）

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。図１に、本実施形態１に係るリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）１００を示す。また、図２に、このリチウムイオン二次電池１００を構成する捲回型電極体(電極体）１２０を示す。更に、この捲回型電極体１２０を構成する正極板１２１を図３及び図４に示し、負極板１３１を図５及び図６に示し、セパレータ１４１を図７及び図８に示す。また、図９及び図１０に、正極板１２１と負極板１３１とをセパレータ１４１を介して重ねた状態を示す。また、図１１に、ケース蓋部材１１３、正極電極端子部材１５０及び負極電極端子部材１６０等の詳細を示す。

[0032]　このリチウムイオン二次電池１００は、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両や、ハンマードリル等の電池使用機器に搭載される角型電池である。このリチウムイオン二次電池１００は、角型の電池ケース１１０、この電池ケース１１０内に収容された捲回型電極体１２０、電池ケース１１０に支持された正極電極端子部材１５０及び負極電極端子部材１６０等から構成さ

れている（図１参照）。また、電池ケース１１０内には、図示しない電解液が注入されている。

[0033] このうち、電池ケース１１０は、上側のみが開口した箱状のケース本体部材１１１と、このケース本体部材１１１の開口１１１ｈを閉塞する形態で溶接された矩形板状のケース蓋部材１１３とから構成されている。ケース蓋部材１１３には、電池ケース１１０の内圧が所定圧力に達した際に破断する安全弁部１１３ｊが設けられている（図１及び図１１参照）。また、ケース蓋部材１１３には、電解液を電池ケース１１０内に注入する為の電解液注入口１１３ｄが設けられている。

[0034] また、ケース蓋部材１１３には、正極電極端子部材１５０と負極電極端子部材１６０とが、それぞれ３つの絶縁部材１８１，１８３，１８５を介して固設されている。これら正極電極端子部材１５０及び負極電極端子部材１６０は、それぞれ３つの端子金具１５１，１５３，１５５により構成されている。電池ケース１１０内において、正極電極端子部材１５０は、電極体１２０の正極板１２１に接続され、負極電極端子部材１６０は、電極体１２０の負極板１３１に接続されている。

[0035] 次に、捲回型電極体１２０について説明する。この捲回型電極体１２０は、絶縁フィルムを上側のみが開口した袋状に形成した絶縁フィルム包囲体１７０内に収容され、横倒しにした状態で、電池ケース１１０内に収容されている（図１参照）。この捲回型電極体１２０は、長尺状の正極板１２１（図３及び図４参照）と長尺状の負極板１３１（図５及び図６参照）とを、通気性を有する長尺状のセパレータ１４１（図７及び図８参照）を介して互いに重ねて軸線ＡＸ周りに捲回し、扁平状に圧縮したものである（図９、図１０及び図２参照）。

[0036] 捲回型電極体１２０の軸線ＡＸ方向一方側（図１中、左側、図２中、上方）には、正極板１２１のうち後述する正極集電部１２１ｍが、渦巻き状をなしてセパレータ１４１から突出している。一方、捲回型電極体１２０の軸線ＡＸ方向他方側（図１中、右側、図２中、下方）には、負極板１３１のうち

後述する負極集電部１３１ｍが、渦巻き状をなしてセパレータ１４１から突出している。

[0037] このうち、正極板１２１は、図３、図４及び図１０に示すように、芯材として、長尺状のアルミニウム箔からなる正極集電箔１２２を有する。この正極集電箔１２２の両面には、それぞれ、正極活物質層１２３が、長手方向（図３中、左右方向、図４及び図１０中、紙面に直交する方向）に幅Ｌｐ＝５０ｍｍの帯状に設けられている。正極活物質層１２３は、正極活物質、導電剤及び結着剤からなる。

[0038] 正極板１２１のうち、自身の厚み方向に正極活物質層１２３が存在する帯状の部位が、正極部１２１ｗである。この正極部１２１ｗは、捲回型電極体１２０を構成した状態で、その全域がセパレータ１４１を介して、後述する負極板１３１の負極部１３１ｗと対向している（図１０参照）。また、正極板１２１に正極部１２１ｗを形成したことに伴い、正極集電箔１２２のうち、幅方向の一端（図３中、上方、図４及び図１０中、左側）は、長手方向に帯状に延びる正極集電部１２１ｍとなっている。

[0039] また、この正極板１２１は、正極活物質層１２３の外周縁１２３ｆよりも、正極板１２１の拡がり方向内側に位置する形態の、即ち、正極活物質層１２３の外周縁１２３ｆまでは届かない閉じた形態の正極凹領域１２１ｈを有する（図３参照）。この正極凹領域１２１ｈでは、図４及び図１０に示すように、正極活物質層１２３が存在せず正極集電箔１２２が露出している。

[0040] また、この正極凹領域１２１ｈは、正極板１２１の長手方向（図３中、左右方向、図４及び図１０中、紙面に直交する方向）に延びる長手延伸正極凹領域であり、更には、長尺状をなす正極活物質層１２３の幅方向（図３中、上下方向、図４及び図１０中、左右方向）中央に１つのみ設けられた中央長手延伸正極凹領域である。この正極凹領域１２１ｈは、正極活物質層１２３の全長よりも長手方向の寸法が若干短くされて、長手方向の端部が正極活物質層１２３の外周縁１２３ｆよりも内側に位置する。また、この正極凹領域１２１ｈの幅Ｌｑは、Ｌｑ＝５ｍｍである。前述のように、正極活物質層１

２３の幅ＬｐはＬｐ＝５０ｍｍであるので、正極凹領域１２１ｈの幅Ｌｑは、正極活物質層１２３の幅Ｌｐの１０％の大きさとなっている。

[0041] 次に、負極板１３１について説明する。負極板１３１は、図５、図６及び図１０に示すように、芯材として、長尺状の銅箔からなる負極集電箔１３２を有する。この負極集電箔１３２の両面には、それぞれ、負極活物質層１３３が、長手方向（図５、左右方向、図６及び図１０中、紙面に直交する方向）に帯状に設けられている。負極活物質層１３３は、負極活物質、結着剤及び増粘剤からなる。

[0042] 負極板１３１のうち、自身の厚み方向に負極活物質層１３３が存在する帯状の部位が、負極部１３１ｗである。また、負極板１３１に負極部１３１ｗを形成したことに伴い、負極集電箔１３２のうち、幅方向の他端（図５中、下方、図６及び図１０中、右側）は、長手方向に帯状に延びる負極集電部１３１ｍとなっている。なお、負極部１３１ｗの幅は、正極部１２１ｗの幅Ｌｐよりも若干大きくされている。

また、セパレータ１４１（図７、図８及び図１０参照）は、公知の樹脂からなり、長尺状をなす。

以上で説明したように、このリチウムイオン二次電池１００の捲回型電極体１２０は、自身を構成する正極板１２１に正極凹領域１２１ｈを有する。

[0043] ところで、このリチウムイオン二次電池１００では、低温環境下で大電流の放電を行うと、負極活物質層１３３付近の電解液のリチウムイオン濃度が上がると共に、捲回型電極体１２０の熱膨張に伴って電極体内に存在する電解液に圧力が掛かり、濃度の高い電解液を電極体外部に押し出そうとする。しかし、本実施形態１では、捲回型電極体１２０に正極凹領域１２１ｈを設けているので、濃度の高い電解液を、この正極凹領域１２１ｈに一時的に収容できる。これにより、電極体内部の電解液に掛かる圧力が下がると共に、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。

[0044] 一方、低温環境下で大電流の充電を行った場合には、負極活物質層１３３付近の電解液のリチウムイオン濃度が下がると共に、捲回型電極体１２０の

熱膨張に伴って電極体内に存在する電解液に圧力が掛かり、濃度の低い電解液を電極体外部に押し出そうとする。しかし、本実施形態１では、この濃度の低い電解液を、正極凹領域１２１ｈに一時的に収容できる。これにより、電極体内部の電解液に掛かる圧力が下がると共に、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。

[0045] しかも、正極凹領域１２１ｈは、正極活物質層１２３の外周縁１２３ｆよりも内側に形成されており、正極活物質層１２３の外部に連通していない。このため、この正極凹領域１２１ｈに一時的に収容された濃度の高い（或いは濃度の低い）電解液が、電極体外部に流出することがないため、正極凹領域１２１ｈに一時的に収容された電解液は、捲回型電極体１２０の熱膨張が治まった後、速やかに正極活物質層１２３と負極活物質層１３３との間に戻ることができる。

[0046] 従って、このリチウムイオン二次電池１００では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返し行った場合でも、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が徐々に低くなる不具合（放電の場合）、或いは徐々に高くなる不具合（充電の場合）を抑制できる。かくして、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる。

[0047] 更に、本実施形態１では、正極凹領域１２１ｈは、正極活物質層１２３が存在しないで正極集電箔１２２が露出した領域であるので、正極活物質層１２３を薄くして形成した正極凹領域に比して、形成容易である。

[0048] また、捲回型電極体１２０を有するリチウムイオン二次電池１００においては、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体１２０が熱膨張したとき、電解液は、主に、正極活物質層１２３及び負極活物質層１３３から捲回型電極体１２０の軸線ＡＸ方向外側に向けて押し出される。

これに対し、本実施形態１では、正極活物質層１２３内にその長手方向に延びる正極凹領域（長手延伸正極凹領域）１２１ｈを設けているので、長手方向の広い範囲にわたって電解液を一時的に収容でき、長手方向の広い範囲

にわたって捲回型電極体１２０中の電解液が軸線ＡＸ方向外側（正極板１２１の幅方向外側）に押し出されるのを抑制できる。

[0049] 加えて、この長手延伸正極凹領域（中央長手延伸正極凹領域）１２１ｈを、正極活物質層１２３の幅方向中央に設けているので、幅方向中央以外の部位に設ける場合に比して、幅方向にバランス良く電解液を一時的に収容できる。かくして、このリチウムイオン二次電池１００では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなるのを、更に効果的に抑制できる。

しかも、長手延伸正極凹領域（中央長手延伸正極凹領域）１２１ｈを１つのみとしているので、正極凹領域１２１ｈの面積を抑制できる。かくして、正極凹領域１２１ｈを設けることによる正極活物質層１２３の面積減少に伴う電池容量の減少を抑制できる。

[0050] また、本実施形態１では、中央長手延伸正極凹領域１２１ｈの幅Ｌｑを正極活物質層１２３の幅Ｌｐの１%以上としているので、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体１２０が熱膨張したときに、捲回型電極体１２０内の電解液を適切に一時的に収容できる。

一方、中央長手延伸正極凹領域１２１ｈの幅Ｌｑを正極活物質層１２３の幅Ｌｐの２０%以下とした。これにより、中央長手延伸正極凹領域１２１ｈを設けたことに伴う正極活物質層１２３の面積の減少による、電池容量の減少を抑制できる。かくして、このリチウムイオン二次電池１００では、当初からの電池容量の減少を抑えると共に、低温環境下での大電流の放電或いは充電を繰り返しによって、見掛けの電池容量が小さくなるのを、より効果的に抑制できる。

[0051] なお、負極板１３１の負極活物質層１３３に負極凹領域を設けると、低温環境下で大電流の充電を繰り返したときに、この負極凹領域の周囲の負極活物質層１３３に金属Ｌｉが析出するおそれがある。これに対し、本実施形態１のリチウムイオン二次電池１００では、負極凹領域は設けないで、正極凹領域１２１ｈのみを設けているので、上述のような金属Ｌｉの析出を防止で

きる。

[0052] 次いで、上記リチウムイオン二次電池１００の製造方法について説明する。

まず、正極板１２１を製造する。即ち、長尺状のアルミニウム箔からなる正極集電箔１２２を用意する。そして、この正極集電箔１２２の一方の主面に、長手方向に延びる帯状の正極集電部１２１ｍ及び正極凹領域１２１ｈを形成しつつ、正極活物質、導電材及び結着剤を含む正極活物質ペーストを塗布して、帯状の正極部１２１ｗを形成する。同様に、正極集電箔１２２の反対側の主面にも、帯状の正極集電部１２１ｍ及び正極凹領域１２１ｈを形成しつつ、正極活物質ペーストを塗布して、帯状の正極部１２１ｗを形成する。なお、正極凹領域１２１ｈ及び正極部１２１ｗは、例えば、正極活物質ペーストを長手方向に間欠的に塗布することにより形成できる。その後、熱風を吹きかけて、塗布された正極活物質ペーストを乾燥させ、正極活物質層１２３を形成する。更に、電極密度を向上させるために、加圧ロールにより、正極活物質層１２３を圧縮する。かくして、正極板１２１が形成される（図３及び図４参照）。

[0053] また別途、負極板１３１を製造する。即ち、長尺状の銅箔からなる負極集電箔１３２を用意する。そして、この負極集電箔１３２の一方の主面に、長手方向に延びる帯状の負極集電部１３１ｍを形成しつつ、負極活物質、結着剤及び増粘剤を含む負極活物質ペーストを塗布して、帯状の負極部１３１ｗを形成する。また、この負極集電箔１３２の反対側の主面にも、帯状の負極集電部１３１ｍを形成しつつ、負極活物質ペーストを塗布して、帯状の負極部１３１ｗを形成する。その後、熱風を吹きかけて、塗布された負極活物質ペーストを乾燥させ、負極活物質層１３３を形成する。更に、電極密度を向上させるために、加圧ロールにより、負極活物質層１３３を圧縮する。かくして、負極板１３１が形成される（図５及び図６参照）。

[0054] また、長尺状のセパレータ本体１４１を用意する。そして、正極板１２１と負極板１３１とをセパレータ１４１を介して互いに重ね（図９及び図１０

参照）、巻き芯を用いて軸線ＡＸ周りに捲回し、その後、扁平状に圧縮して前述の捲回型電極体１２０を形成する（図２参照）。

次に、この捲回型電極体１２０を用いて電池を組み立てる。その後、電解液注入口１１３ｄから電池ケース１１０内に電解液を注入し、この電解液注液口１１３ｄを封止する。かくして、リチウムイオン二次電池１００が完成する。

[0055] （実施形態２）

次いで、第２の実施の形態について説明する。本実施形態２のリチウムイオン二次電池２００では、正極板１２１に正極凹領域１２１ｈを設けると共に、負極板２３１に負極凹領域２３１ｈを設けている点が、正極板１２１にのみ正極凹領域１２１ｈを設け、負極板１３１には負極凹領域を設けなかった上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００と異なる。それ以外は、基本的に上記実施形態１と同様であるので、上記実施形態１と同様な部分の説明は、省略または簡略化する。

[0056] 本実施形態２に係る負極板２３１は、図１２及び図１３に示すように、芯材として、上記実施形態１と同様の負極集電箔１３２を有し、この負極集電箔１３２の両面には、負極活物質層２３３が、長手方向（図１２、左右方向、図１３中、紙面に直交する方向）に帯状に設けられている。負極板２３１のうち、自身の厚み方向に負極活物質層２３３が存在する帯状の部位が、負極部２３１ｗである。また、負極板２３１に負極部２３１ｗを形成したことに伴い、負極集電箔１３２のうち、幅方向の他端（図１２中、下方、図１３中、右側）は、長手方向に帯状に延びる負極集電部２３１ｍとなっている。

[0057] この負極板２３１には、負極活物質層２３３の外周縁２３３ｆよりも、負極板２３１の拡がり方向内側に位置する形態の、即ち、負極活物質層２３３の外周縁２３３ｆまでは届かない形態の閉じた負極凹領域２３１ｈを有する。この負極凹領域２３１ｈは、負極活物質層２３３が存在しないで負極集電箔１３２が露出している。この負極凹領域２３１ｈは、負極板２３１の長手方向に延びる長手延伸負極凹領域であり、更には、長尺状をなす負極活物質

層２３３の幅方向中央に１つのみ設けられた中央長手延伸負極凹領域である。この負極凹領域２３１ｈは、負極活物質層２３３よりも長手方向の寸法が若干短くされて、長手方向の端部が負極活物質層２３３の外周縁２３３ｆよりも内側に位置する。

[0058] 本実施形態２のリチウムイオン二次電池２００は、捲回型電極体２２０を構成する正極板１２１に正極凹領域１２１ｈを有すると共に、負極板２３１に負極凹領域２３１ｈを有する。このため、このリチウムイオン二次電池２００では、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体２２０が熱膨張したときに、電解液を正極凹領域１２１ｈのみでなく負極凹領域２３１ｈにも一時的に収容できる。特に、本実施形態２のリチウムイオン二次電池２００は、正極凹領域１２１ｈに加えて負極凹領域２３１ｈを有するので、正極凹領域１２１ｈのみを有する実施形態１のリチウムイオン二次電池１００に比して、より多くの電解液を一時的に収容できる。このため、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体２２０が熱膨張した場合でも、電極体内部の電解液に掛かる圧力を下げ得ると共に、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。

[0059] しかも、これら正極凹領域１２１ｈ及び負極凹領域２３１ｈは、正極活物質層１２３（または負極活物質層２３３）の外周縁１２３ｆ（または外周縁２３３ｆ）よりも内側に形成されており、正極活物質層１２３（または負極活物質層２３３）の外部に連通していない。このため、これら正極凹領域１２１ｈ及び負極凹領域２３１ｈに一時的に収容された電解液は、電極体外部に流出することがなく、捲回型電極体２２０の熱膨張が治まった後に、速やかに正極活物質層１２３と負極活物質層２３３との間に戻ることができる。

[0060] 従って、このリチウムイオン二次電池２００では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返し行った場合でも、電極体内部の電解液におけるリチウムイオン濃度の変化を抑制できる。かくして、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる。その他、上記実施形態１と同様な部分は、上記実施形態１と同様

な作用効果を奏する。

[0061] （実施形態３）

次いで、第３の実施の形態について説明する。本実施形態３のリチウムイオン二次電池３００では、正極凹領域３２１ｈの形態が、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００の正極凹領域１２１ｈと異なる。それ以外は、基本的に上記実施形態１と同様であるので、上記実施形態１と同様な部分の説明は、省略または簡略化する。

[0062] 本実施形態３に係る正極板３２１は、図１４及び図１５に示すように、芯材として、上記実施形態１と同様な正極集電箔１２２を有し、この正極集電箔１２２の両面には、正極活物質層３２３が、長手方向（図１４中、左右方向、図１５中、紙面に直交する方向）に帯状に設けられている。正極板３２１のうち、自身の厚み方向に正極活物質層３２３が存在する帯状の部位が、正極部３２１ｗである。また、正極板３２１に正極部３２１ｗを形成したことに伴い、正極集電箔１２２のうち、幅方向の一端（図１４中、上方、図１５中、左側）は、長手方向に帯状に延びる正極集電部３２１ｍとなっている。

[0063] この正極板３２１には、正極活物質層３２３の外周縁３２３ｆよりも、正極板３２１の拡がり方向内側に位置する形態の、即ち、正極活物質層３２３の外周縁３２３ｆまでは届かない形態の正極凹領域３２１ｈを複数有する。これらの正極凹領域３２１ｈは、正極活物質層３２３の一部を薄く形成することによりできている。各々の正極凹領域３２１ｈは、正極板３２１の長手方向に延びる平面視矩形状をなす。各正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…は、長尺状をなす正極活物質層３２３の幅方向（図１４中、上下方向、図１５中、左右方向）中央に位置すると共に、所定の間隙をあけて、破線状に正極板３２１の長手方向に並んでいる。

[0064] なお、これらの正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…は、例えば、プレス成形により設けることができる。即ち、長尺状のアルミニウム箔からなる正極集電箔１２２を用意し、その一方の主面に、帯状の正極集電部３２１ｍを形

成しつつ、正極活物質ペーストを塗布して、正極部３２１ｗをベタ状に形成する。また、正極集電箔１２２の反対側の主面にも、帯状の正極集電部３２１ｍを形成しつつ、正極活物質ペーストを塗布して、正極部３２１ｗをベタ状に形成する。その後、熱風を吹きかけて、塗布された正極活物質ペーストを乾燥させ、ベタ状の正極活物質層３２３を形成する。次に、この正極活物質層３２３を圧縮する際に、正極活物質層３２３の全域をプレスすると共に、正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…となる部分をより強くプレスして、正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…を形成する。かくして、本実施形態３に係る正極板３２１が形成される。

なお、正極集電箔１２２に正極活物質ペーストを塗布する際に、塗膜の厚みを部分的に薄くすることにより、正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…を形成することもできる。

[0065] 本実施形態３のリチウムイオン二次電池３００は、正極板３２１に複数の正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…を有するため、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体３２０が熱膨張したときに、電解液をこれらの正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…に一時的に収容できる。このため、低温環境下での大電流の放電或いは充電により捲回型電極体３２０が熱膨張した場合でも、電極体内部の電解液に掛かる圧力を下げ得ると共に、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。

[0066] しかも、これらの正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…は、いずれも正極活物質層３２３の外周縁３２３ｆよりも内側に形成されており、正極活物質層３２３の外部に連通していない。このため、これらの正極凹領域３２１ｈ，３２１ｈ，…に一時的に収容された電解液は、電極体外部に流出することがなく、捲回型電極体３２０の熱膨張が治まった後に、速やかに正極活物質層３２３と負極活物質層１３３との間に戻ることができる。

[0067] 従って、このリチウムイオン二次電池３００では、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返し行った場合でも、電極体内部の電解液におけるリチウムイオン濃度の変化を抑制できる。かくして、低温環境下で大電流の放

電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなるのを抑制できる。その他、上記実施形態１または２と同様な部分は、上記実施形態１または２と同様な作用効果を奏する。

[0068] （実施例）

次いで、本発明の効果を検証するために行った試験の結果について説明する。

本発明の実施例１～３として、正極凹領域の幅を変更した３種類のリチウムイオン二次電池を用意した。具体的には、実施例１として、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００（正極凹領域１２１ｈの幅がＬｑ＝５ｍｍ）を用意した。また、実施例２として、正極凹領域の幅をＬｑ＝２ｍｍとし、それ以外は上記実施形態１と同様に形成したリチウムイオン二次電池を、また、実施例３として、正極凹領域の幅をＬｑ＝１ｍｍとし、それ以外は上記実施形態１と同様に形成したリチウムイオン二次電池を用意した。

実施例１の正極凹領域１２１ｈの幅Ｌｑ（５ｍｍ）は、前述したように、正極活物質層１２３の幅Ｌｐ（５０ｍｍ）の１０％の大きさである。また、実施例２の正極凹領域の幅Ｌｑ（２ｍｍ）は、正極活物質層１２３の幅Ｌｐ（５０ｍｍ）の４％の大きさであり、実施例３の正極凹領域の幅Ｌｑ（１ｍｍ）は、正極活物質層１２３の幅Ｌｐ（５０ｍｍ）の２％の大きさである。

[0069] 一方、比較例１として、正極凹領域を設けずに、それ以外は上記実施形態１と同様に形成したリチウムイオン二次電池を用意した。また、比較例２として、長手方向及び幅方向に外部に連通する格子状の正極凹領域を設け、それ以外は上記実施形態１と同様に形成したリチウムイオン二次電池を用意した。具体的には、正極活物質層１２３の長手方向に、正極活物質層１２３の端から端まで（向かい合う外周縁１２３ｆから外周縁１２３ｆまで）延びる幅２ｍｍ、間隔１５ｍｍで、かつ、正極活物質層１２３の幅方向に、正極活物質層１２３の端から端まで（向かう合う外周縁１２３ｆから外周縁１２３ｆまで）延びる幅２ｍｍ、間隔４０ｍｍの形態を有する正極凹領域を形成した。

[0070] そして、これら実施例１～３及び比較例１，２のリチウムイオン二次電池１００等について、ハイレート放電サイクル試験を行った。

まず、各リチウムイオン二次電池１００等を、ＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ ｏｆ Ｃｈａｒｇｅ）６０%に調整し、－１５℃の環境下において初期開放電圧を得る。その後、２０Ｃの定電流で放電させ、放電開始から１０秒後の時点での電池電圧を得、初期開放電圧との差から、内部抵抗による初期ＩＶ抵抗Ｒｏを求めた。ＳＯＣを６０%とする調整は、１Ｃで完全放電した後、ＳＯＣ６０%のＯＣＶでのＣＣＣＶ（１Ｃ，ＣＶは１０分間）により行った。

[0071] 次に、各リチウムイオン二次電池１００等を、再びＳＯＣ６０%に調整し、－１５℃の環境下において、以下の（１）～（４）からなる充放電サイクルを繰り返し行った。

（１）２０Ｃの定電流で１０秒間放電させる。

（２）５秒間休止する。

（３）１Ｃの定電流で２００秒間充電する。

（４）１４５秒間休止する。

[0072] そして、この充放電サイクルを１００サイクル行う毎に、ＳＯＣを６０%に再調整する操作を行った。具体的には、（１），（２）を行った後、ＳＯＣ６０%のＯＣＶでのＣＣＣＶ（１Ｃ，ＣＶは１０分間）により行った。

また、１００サイクル毎のＳＯＣ調整後、最初の（１）の放電を行う際に、前述の初期ＩＶ抵抗Ｒｏの測定と同様にして、その時点でのＩＶ抵抗Ｒａを得た。そして、次式により、その時点でのＩＶ抵抗Ｒａの抵抗増加率（%）を算出した。

（抵抗増加率）＝（Ｒａ－Ｒｏ）／Ｒｏ×１００（%）

その結果を図１６に示す。

[0073] 図１６のグラフから明らかなように、比較例１，２のリチウムイオン二次電池では、充放電サイクルのサイクル数が増えると共に、抵抗増加率が大きく上昇した。これら比較例１，２のリチウムイオン二次電池では、低温環境下（－１５℃）での大電流（２０Ｃ）の放電により捲回型電極体が熱膨張し

たときに、リチウムイオン濃度の高い電解液が、電極体外部に押し出される。具体的には、比較例１のリチウムイオン二次電池では、正極凹領域が存在しないために電解液が電極体外部に押し出され易い。また、比較例２のリチウムイオン二次電池では、正極凹領域があるものの、これらの正極凹領域は、いずれも正極活物質層の外部に連通しているため、電解液がこれらの正極凹領域を通じて電極体外部に流出する。このため、比較例１，２のいずれのリチウムイオン二次電池も、ハイレート放電を繰り返すと、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が徐々に低くなっていき、電極体内部で電池反応に寄与し得るリチウムイオンが徐々に少なくなる。その結果、抵抗増加率が大幅に増加したと考えられる。

[0074] 一方、実施例１～３のリチウムイオン二次電池１００等では、充放電サイクルのサイクル数が増えると共に、抵抗増加率が徐々に上昇する傾向にあるものの、その上昇は比較例１，２のリチウムイオン二次電池に比して緩やかであった。例えば、３８００サイクル後の抵抗増加率で比較すると、比較例１，２のリチウムイオン二次電池では抵抗増加率が４０%を越えるのに対して、実施例１のリチウムイオン二次電池１００では抵抗増加率が１１%程度、実施例２のリチウムイオン二次電池では抵抗増加率が１３%程度、実施例３のリチウムイオン二次電池では抵抗増加率が２０%程度であり、抵抗増加率が比較例１，２のリチウムイオン二次電池の４分の１程度～２分の１程度に留まることが判る。

[0075] これら実施例１～３のリチウムイオン二次電池１００等では、低温環境下（－１５℃）での大電流（２０Ｃ）の放電により捲回型電極体１２０等が熱膨張したときに、濃度の高い電解液が、電極体外部と連通しない形態とされた正極凹領域１２１ｈ等に一時的に収容されるので、電極体外部に押し出される電解液の量を抑制できる。このため、低温環境下（－１５℃）での大電流（２０Ｃ）の放電を繰り返した場合でも、電極体内部の電解液のリチウムイオン濃度が低くなっていくのを抑制できる。その結果、抵抗増加率の上昇が抑制されたと考えられる。

[0076] また、実施例同士の比較では、実施例１に係るリチウムイオン二次電池１００の抵抗増加率の上昇が最も緩やかであり、次に、実施例２に係るリチウムイオン二次電池の抵抗増加率の上昇が緩やかであった。正極凹領域１２１ｈ等の幅Ｌｑが大きいほど、低温環境下（－１５℃）での大電流（２０Ｃ）の放電により捲回型電極体１２０等が熱膨張したときに、より多くの電解液を一時的に収容できるので、正極凹領域１２１ｈ等の幅Ｌｑが大きいほど、抵抗増加率の上昇が緩やかになると考えられる。

また、実施例１のリチウムイオン二次電池１００と実施例２のリチウムイオン二次電池の抵抗増加率の差に比して、実施例２のリチウムイオン二次電池と実施例３のリチウムイオン二次電池の抵抗増加率の差が大きくなることが判る。

[0077] これらの結果から、正極凹領域１２１ｈ等の幅Ｌｑを正極活物質層１２３の幅Ｌｐの１％以上、更に好ましくは、３％以上の大きさとすることで、抵抗増加率の上昇をより効果的に抑制できることが判る。

一方、正極凹領域１２１ｈ等の幅Ｌｑは、正極活物質層１２３の幅Ｌｐの２０％以下の大きさとするのが好ましい。正極凹領域１２１ｈ等を設けたことに伴う正極活物質層１２３の面積の減少による、電池容量の減少を抑制できるからである。

[0078] （実施形態４）

次いで、第４の実施の形態について説明する。本実施形態４に係る車両７００は、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００を複数搭載したものであり、図１７に示すように、エンジン７４０、フロントモータ７２０及びリアモータ７３０を併用して駆動するハイブリッド自動車である。

[0079] 具体的には、この車両７００は、車体７９０、エンジン７４０、これに取り付けられたフロントモータ７２０、リアモータ７３０、ケーブル７５０、インバータ７６０を備える。更に、この車両７００は、複数のリチウムイオン二次電池１００を自身の内部に有する組電池７１０を備え、この組電池７１０に蓄えられた電気エネルギを、フロントモータ７２０及びリアモータ７

３０の駆動に利用している。

[0080] 前述したように、リチウムイオン二次電池１００は、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなることを抑制できる。従って、このリチウムイオン二次電池１００を搭載する車両７００の性能を、長期間にわたり高く維持できる。

なお、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００に代えて、上記実施形態２または３のリチウムイオン二次電池２００，３００を搭載してもよい。

[0081] （実施形態５）

次いで、第５の実施の形態について説明する。本実施形態５のハンマードリル８００は、図１８に示すように、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００を含むバッテリパック８１０を搭載した電池使用機器である。具体的には、このハンマードリル８００は、本体８２０の底部８２１に、バッテリパック８１０が収容されており、このバッテリパック８１０を、ドリルを駆動するためのエネルギ源として利用している。

[0082] 前述したように、リチウムイオン二次電池１００は、低温環境下で大電流の放電或いは充電を繰り返した場合でも、見掛けの電池容量が小さくなることを抑制できる。従って、このリチウムイオン二次電池１００を搭載するハンマードリル８００の性能を、長期間にわたり高く維持できる。

なお、上記実施形態１のリチウムイオン二次電池１００に代えて、上記実施形態２または３のリチウムイオン二次電池２００，３００を搭載してもよい。

[0083] 以上において、本発明を実施形態１～５に即して説明したが、本発明は上述の実施形態１～５に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。

例えば、上記実施形態１～５では、電極体を扁平状の捲回型電極体１２０，３２０，３２０としているが、電極体の形態はこれに限定されない。例えば、電極体を、円筒状の捲回型電極体とすることができる。また例えば、電

極体を、正極板と負極板とをセパレータを介して互いに重ねて積層した積層型電極体とすることもできる。

請求の範囲

[請求項1] 正極集電箔及びこの上に形成された正極活物質層を含む正極板と、負極集電箔及びこの上に形成された負極活物質層を含む負極板と、セパレータとを有し、

前記正極板と前記負極板とを前記セパレータを介して捲回しまたは積層してなる電極体を備える

非水電解液二次電池であって、

前記電極体は、

前記正極板に、前記正極活物質層の外周縁よりも、前記正極板の拡がり方向内側に形成され、前記正極活物質層が薄くされてなるか、または、前記正極活物質層が存在しないで前記正極集電箔が露出してなる、一又は複数の正極凹領域、及び、

前記負極板に、前記負極活物質層の外周縁よりも、前記負極板の拡がり方向内側に形成され、前記負極活物質層が薄くされてなるか、または、前記負極活物質層が存在しないで前記負極集電箔が露出してなる、一又は複数の負極凹領域、の少なくともいずれかを有する

非水電解液二次電池。

[請求項2] 請求項１に記載の非水電解液二次電池であって、

前記正極凹領域及び前記負極凹領域のうち、前記正極凹領域のみを有する

非水電解液二次電池。

[請求項3] 請求項２に記載の非水電解液二次電池であって、

前記正極凹領域は、前記正極活物質層が存在しないで前記正極集電箔が露出してなる

非水電解液二次電池。

[請求項4] 請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池であって、

前記電極体は、長尺状の前記正極板と、長尺状の前記負極板とを、

長尺状の前記セパレータを介して捲回した捲回型電極体であり、

前記正極凹領域は、前記正極板の長手方向に延びる長手延伸正極凹領域である

非水電解液二次電池。

[請求項5] 請求項４に記載の非水電解液二次電池であって、

前記正極板は、前記長手延伸正極凹領域を１つのみ有し、

この長手延伸正極凹領域は、長尺状の前記正極活物質層の幅方向中央に設けられた中央長手延伸正極凹領域である

非水電解液二次電池。

[請求項6] 請求項５に記載の非水電解液二次電池であって、

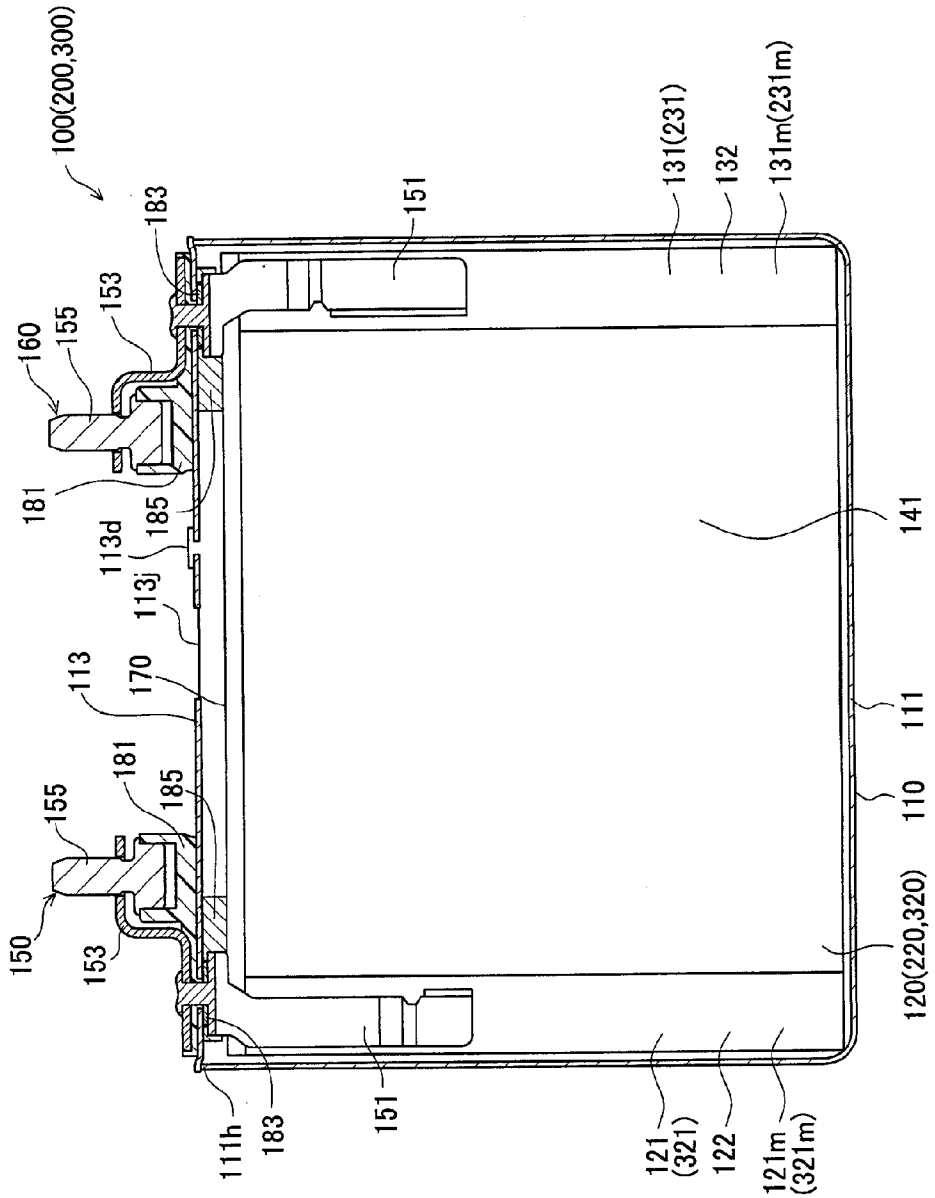
前記中央長手延伸正極凹領域の幅を、前記正極活物質層の幅の１～２０%の大きさにしてなる

非水電解液二次電池。

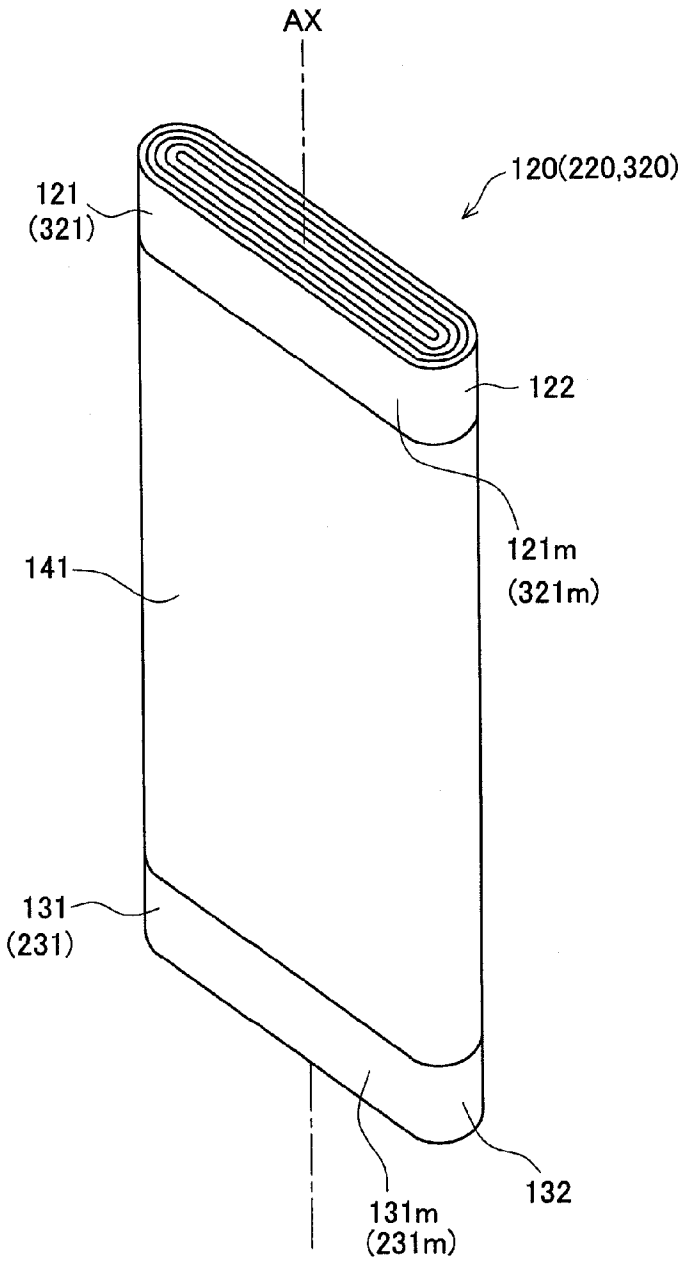
[請求項7] 請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池を搭載し、この非水電解液二次電池に蓄えた電気エネルギを、駆動源の駆動エネルギの全部または一部として使用する車両。

[請求項8] 請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の非水電解液二次電池を搭載し、この非水電解液二次電池をエネルギ源の少なくとも１つとして使用する電池使用機器。

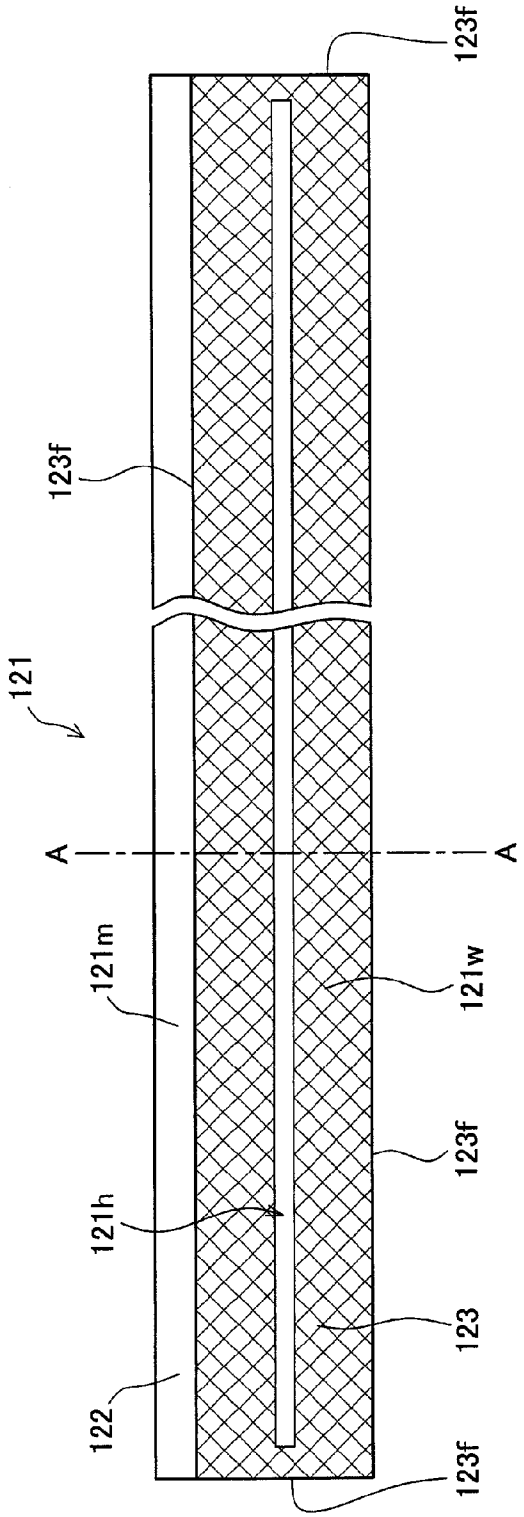
[図1]


100(200,300)
183
151
131(231)
132
131m(231m)
160
155
153
181
185
113d
113j
113
170
141
111
110
120(220,320)
150
111h
121
(321)
122
121m
(321m)

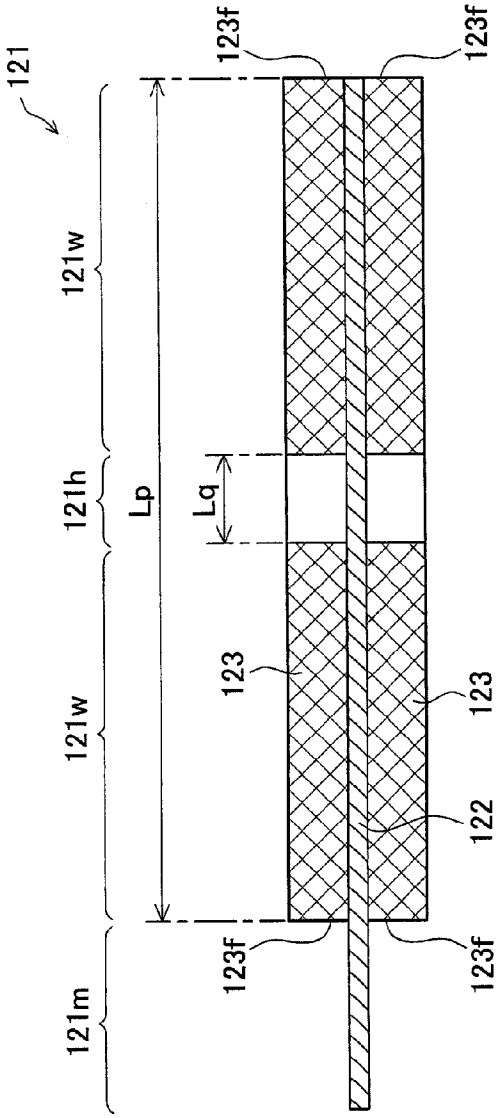
[図2]



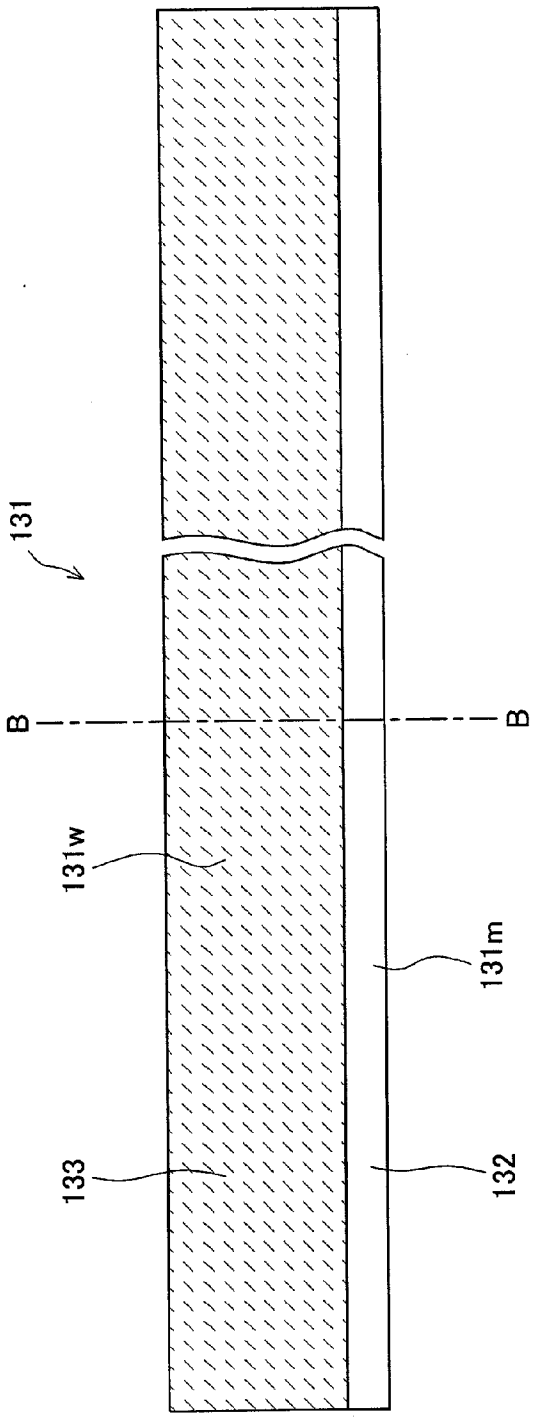
[図3]



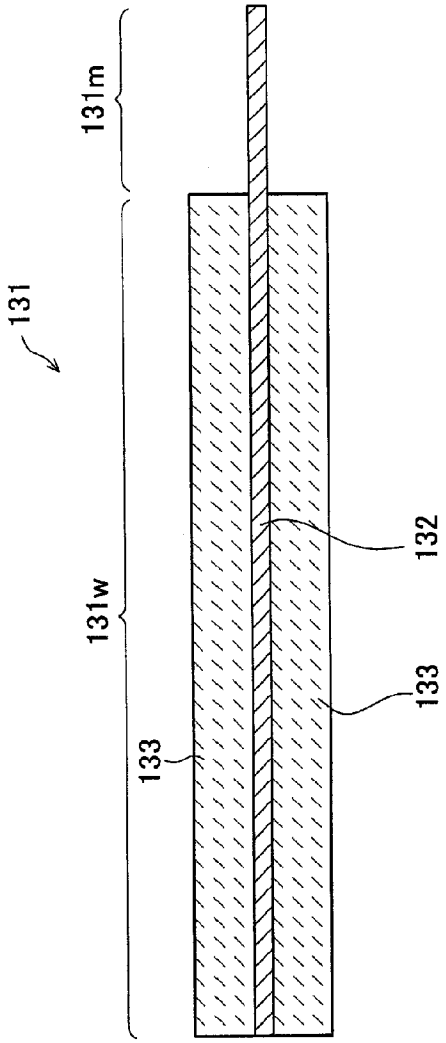
[図4]



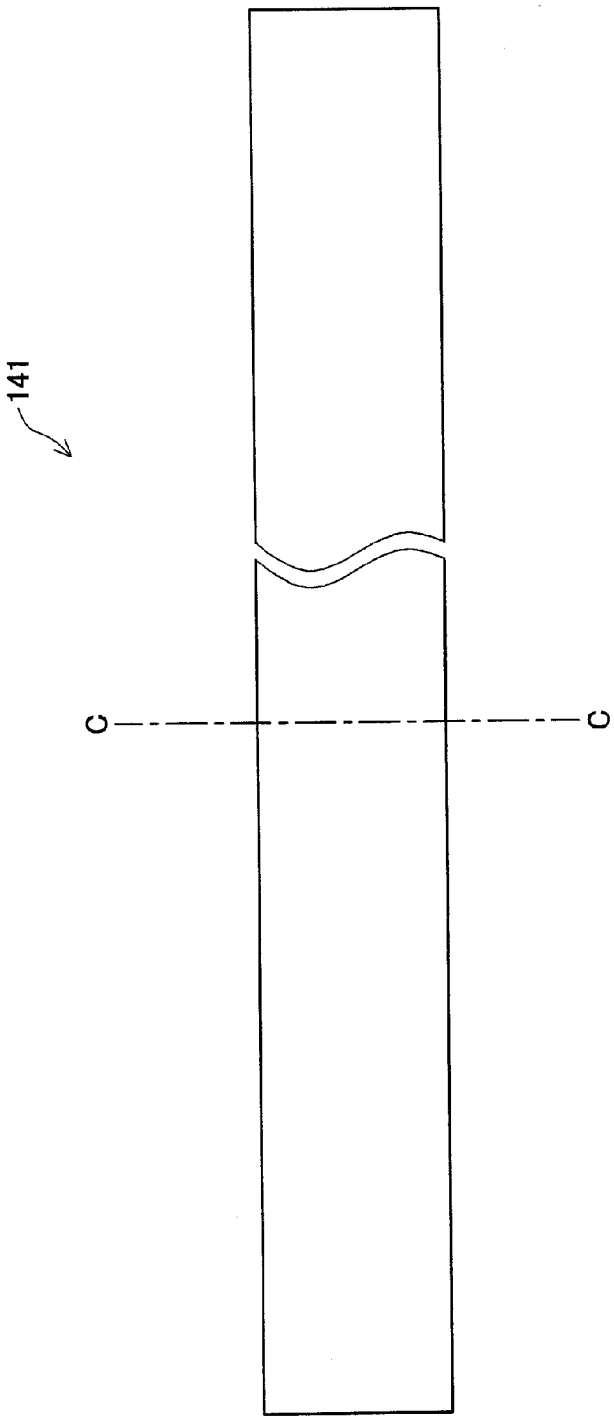
[図5]



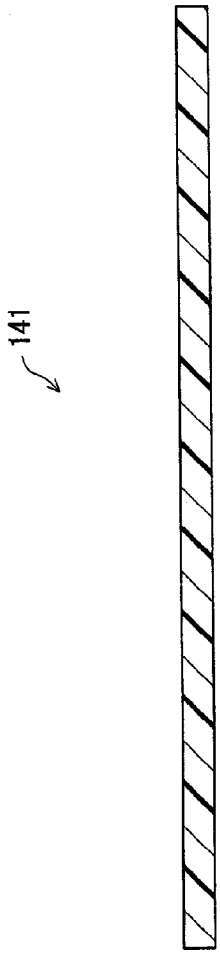
[図6]



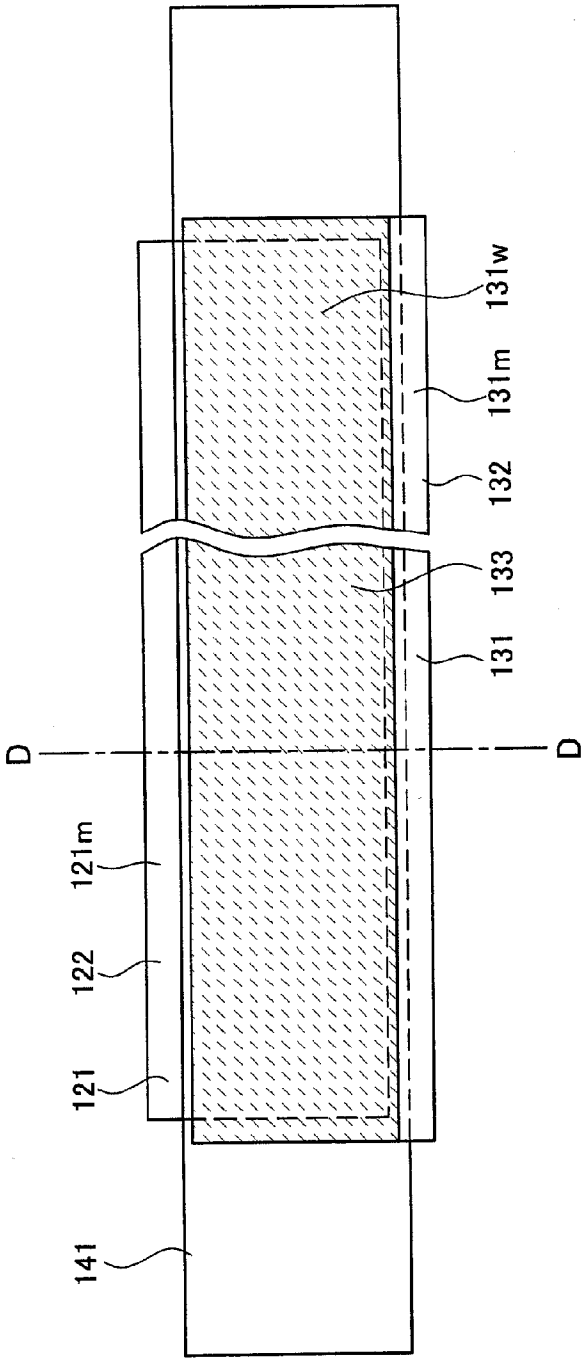
[図7]



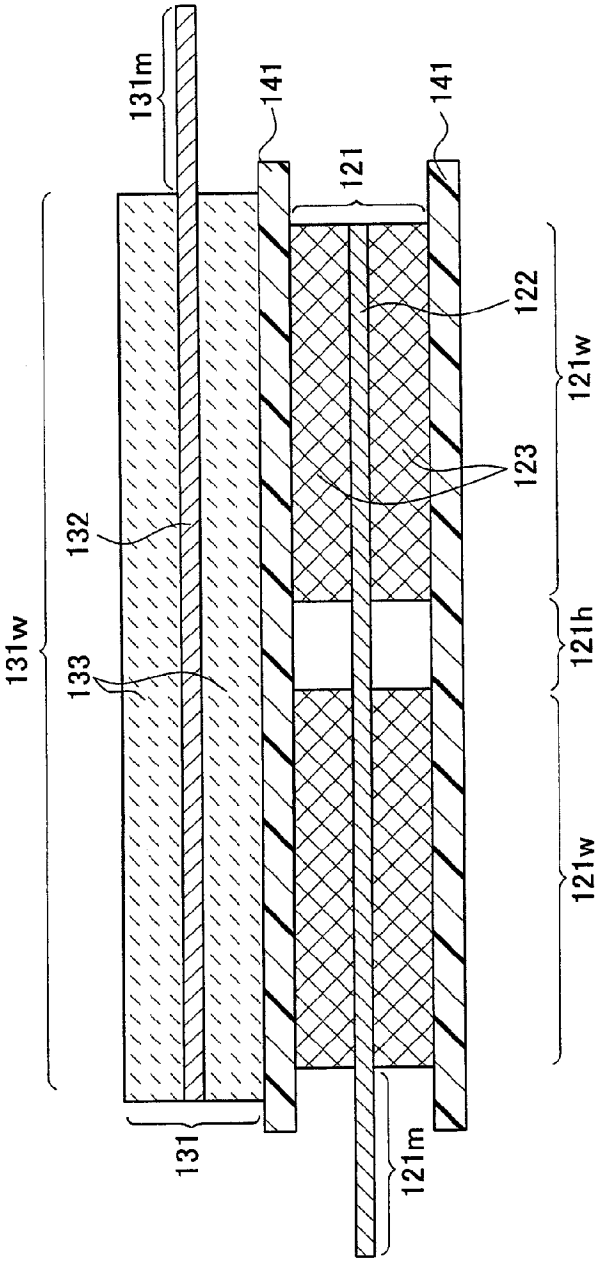
[図8]



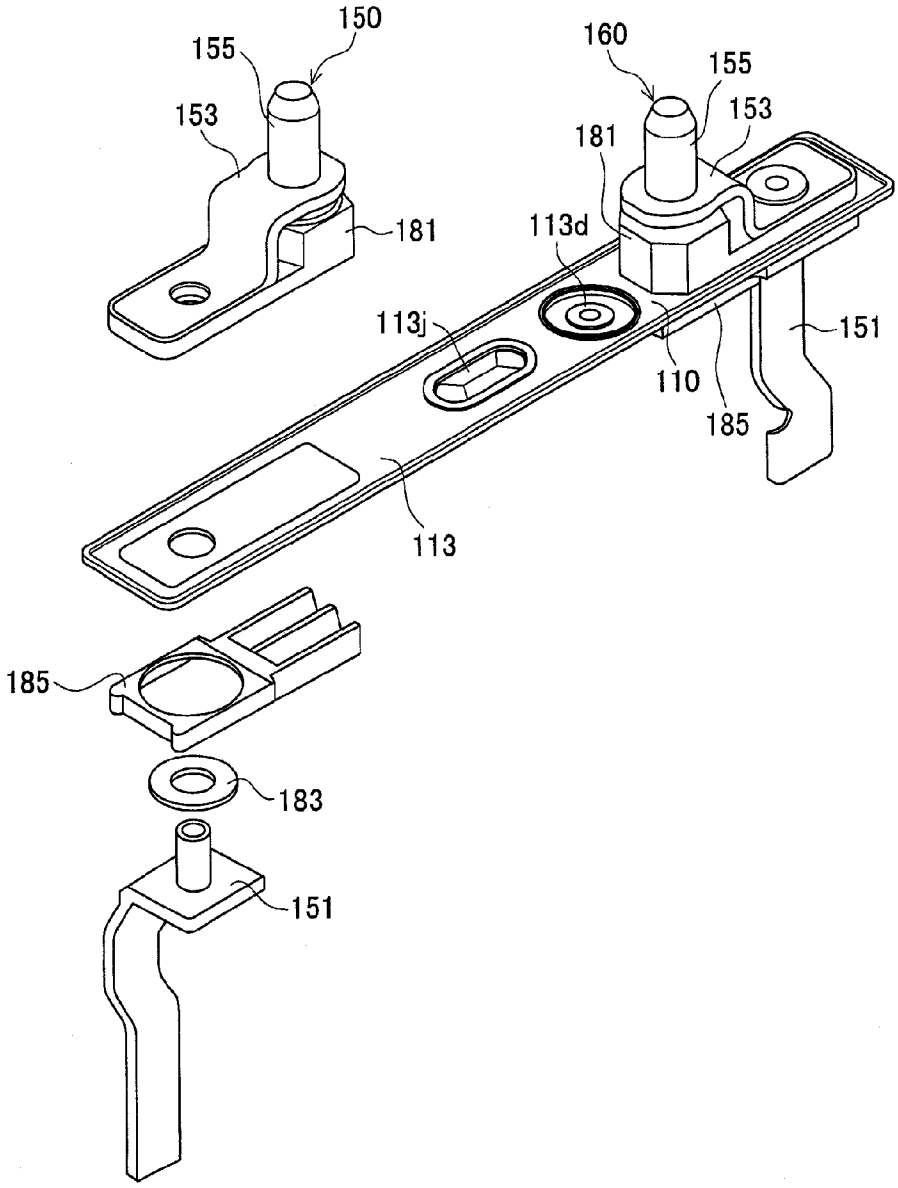
[図9]



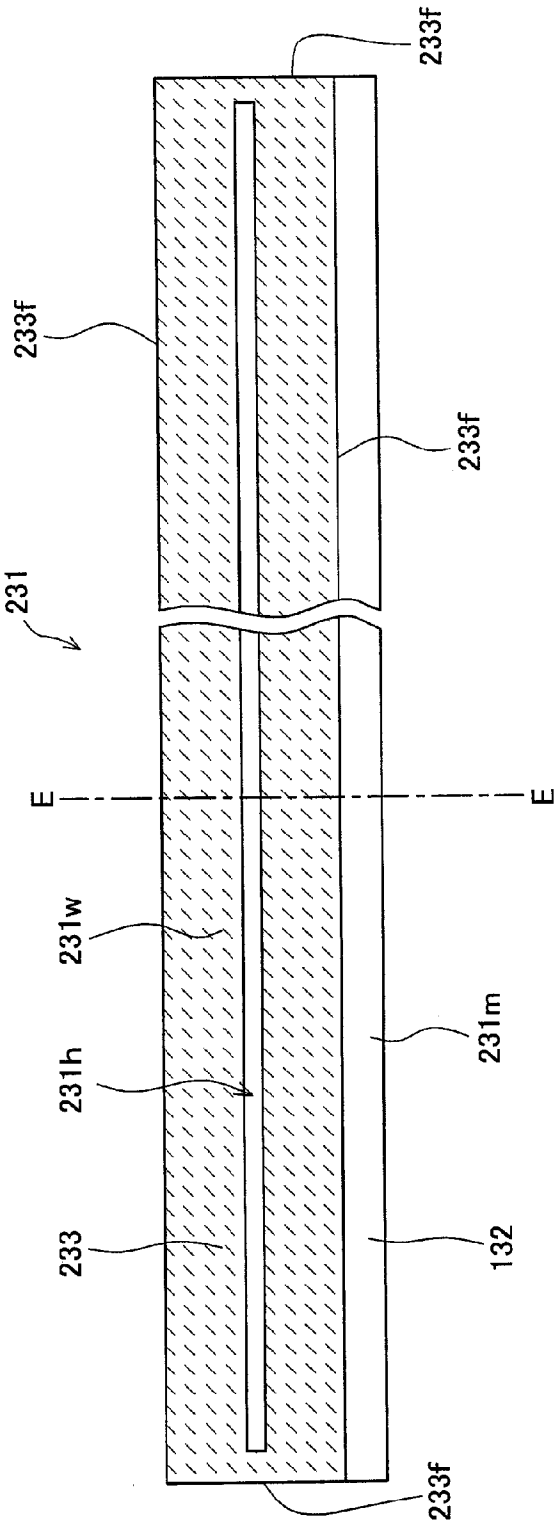
[図10]



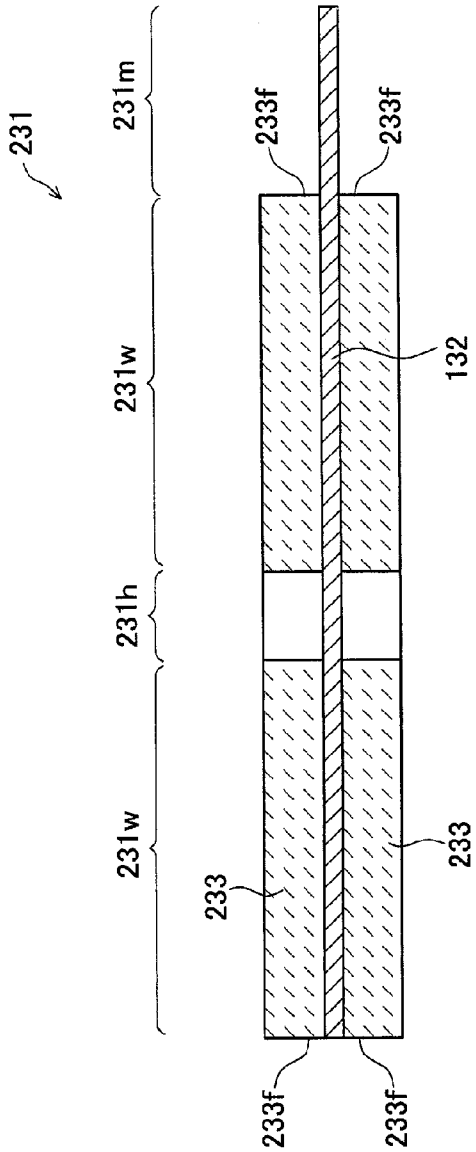
[図11]


150
155
153
181
160
155
153
181
113d
113j
151
110
185
113
185
183
151

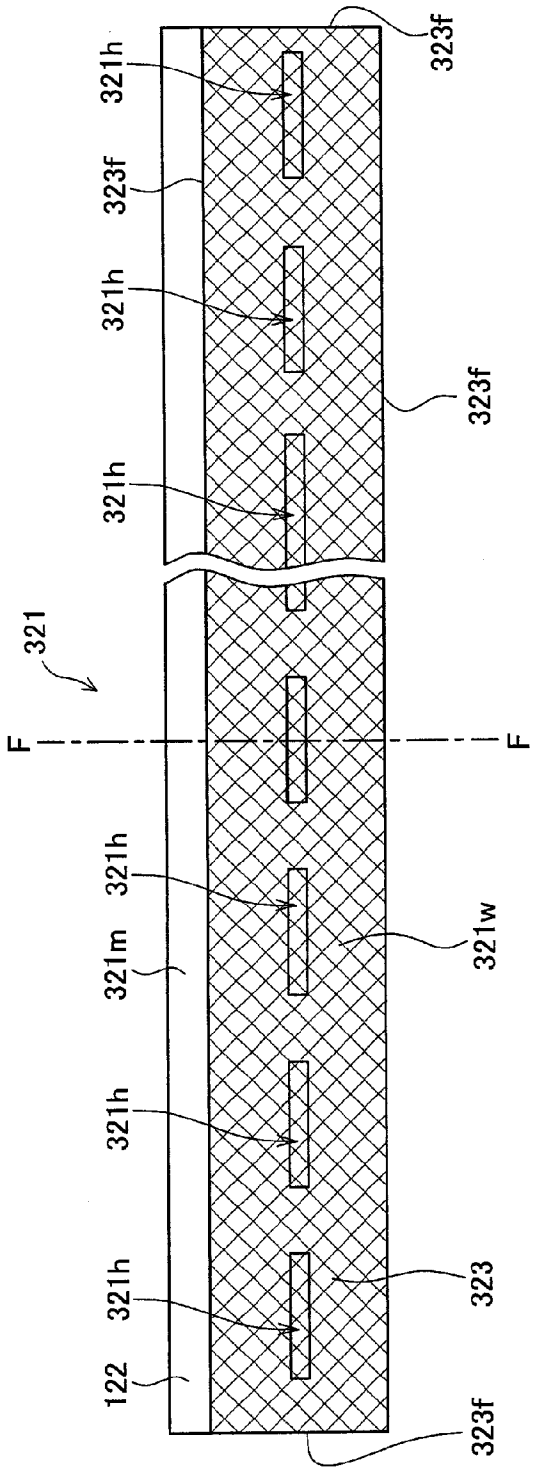
[図12]



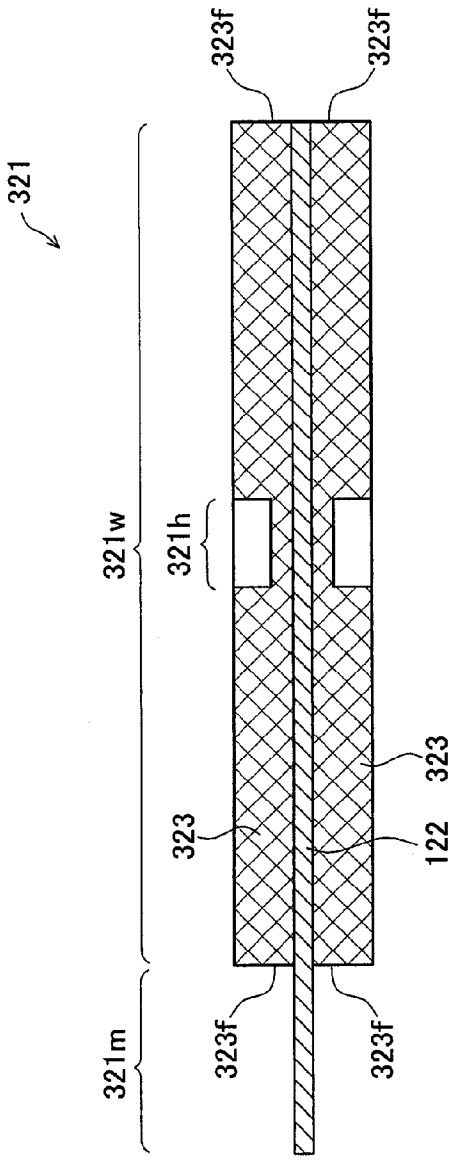
[図13]



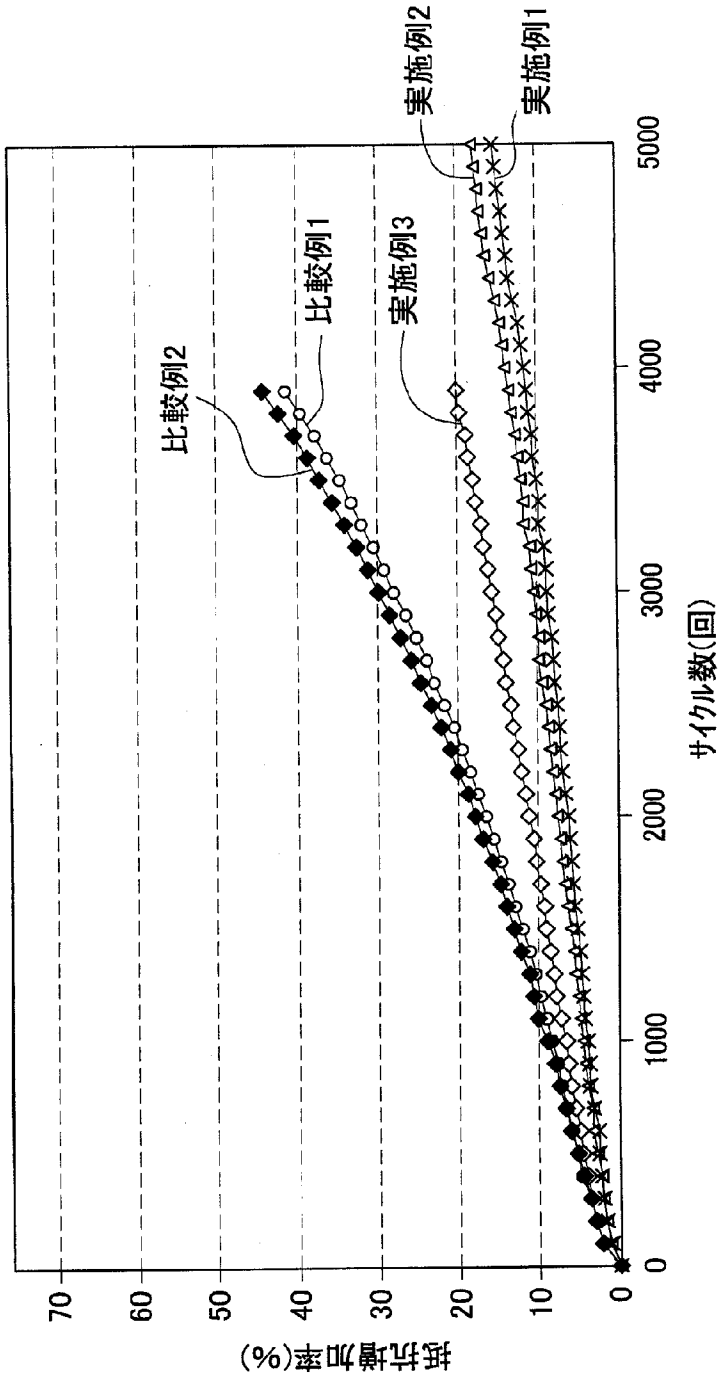
[図14]


323f
321h
323f
321h
323f
321h
321
F
F
321h
321m
321w
321h
321h
323
122
323f

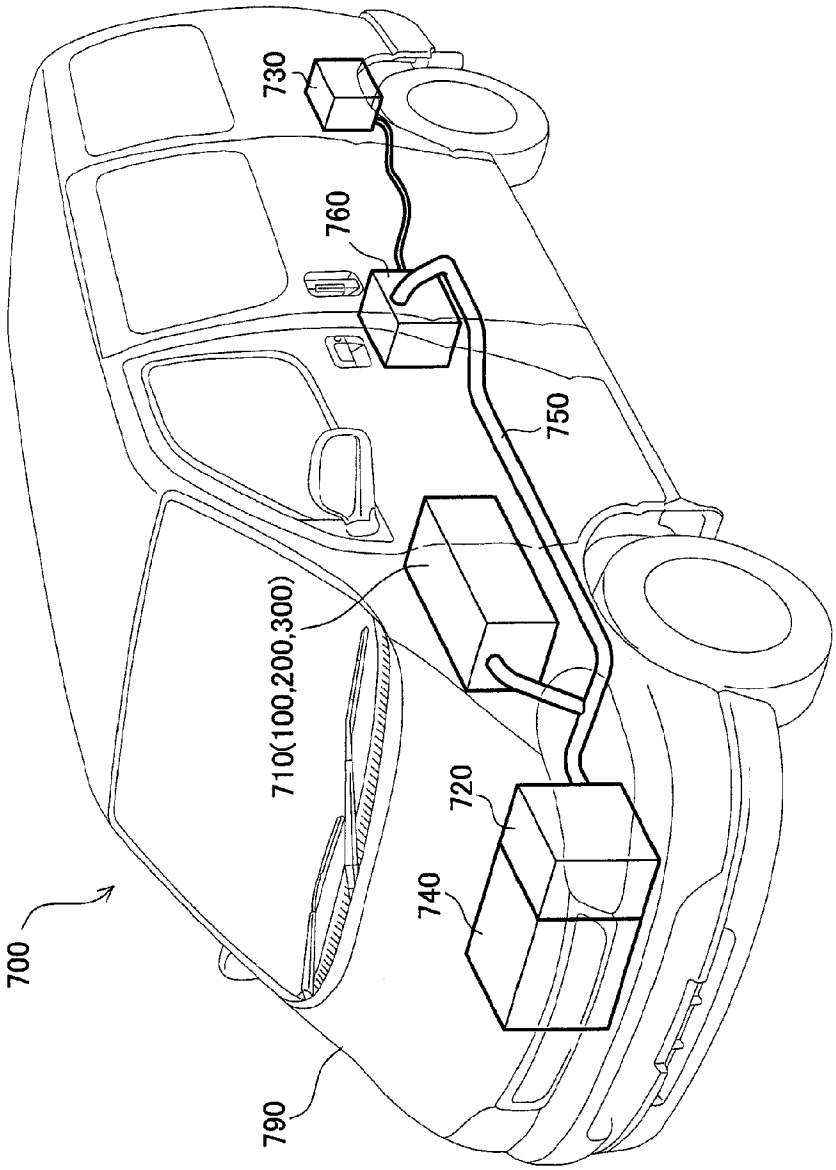
[図15]



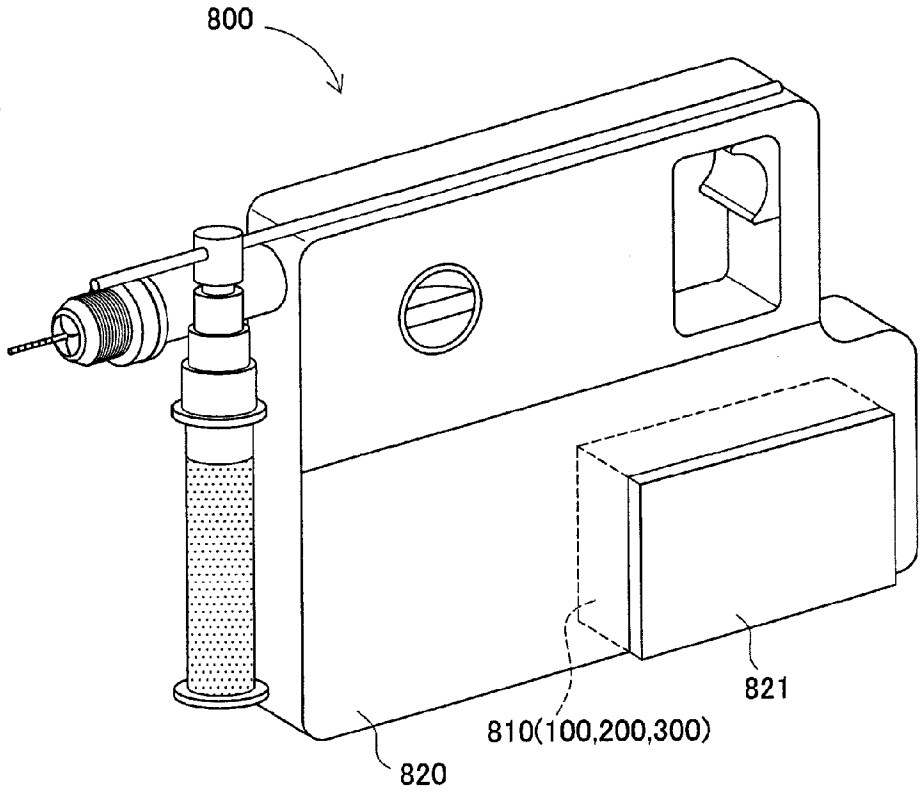
[図16]


実施例2
実施例1
比較例1
実施例3
比較例2
0
1000
2000
3000
4000
5000
サイクル数(回)
0
10
20
30
40
50
60
70
抵抗増加率(%)

[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0587(2010.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0566*(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)
H01M10/0587, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y A	JP 2009-289609 A (Toyota Motor Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0028], [0029], [0032], [0053] to [0057]; fig. 2, 8 (Family: none)	1,7,8 7,8 2-6
X Y A	JP 2008-10253 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims 1, 3; paragraphs [0002], [0003], [0047] to [0054]; fig. 1 to 9 (Family: none)	1,7,8 7,8 2-6
X Y A	JP 9-298057 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 November 1997 (18.11.1997), claim 1; paragraph [0015]; fig. 1, 5 (Family: none)	1 7,8 2-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
21 July, 2010 (21.07.10)	03 August, 2010 (03.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/057543

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-283116 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 31 October 1997 (31.10.1997), claim 1; paragraph [0002]; fig. 1, 4, 5 (Family: none)	1,8 7 2-6
X A	JP 2000-311677 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 07 November 2000 (07.11.2000), paragraphs [0011] to [0022], [0024]; fig. 2, 3(E) (Family: none)	1-3,7,8 4-6
X Y A	JP 2007-280665 A (Sony Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), paragraphs [0002], [0046] to [0049], [0088], [0089], [0103]; fig. 1 to 5 & US 2008/0176133 A1 & KR 10-2007-0099443 A & CN 101051684 A	1-5,8 7 6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５７５４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0587(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0587, H01M4/13, H01M10/052, H01M10/0566

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
X Y A	JP 2009-289609 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.12.10, 【請求項１】-【請求項３】,【0028】,【0029】,【0032】,【0053】-【0057】,【図２】,【図８】 (ファミリーなし)	1,7,8 7,8 2-6
X Y A	JP 2008-10253 A (株式会社豊田中央研究所) 2008.01.17, 【請求項１】,【請求項３】,【0002】,【0003】,【0047】-【0054】,【図１】-【図９】 (ファミリーなし)	1,7,8 7,8 2-6

☑　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	国際調査報告の発送日
２１．０７．２０１０	０３．０８．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９３５１
青木　千歌子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
X Y A	JP 9-298057 A（三洋電機株式会社）1997.11.18, 【請求項１】，【0015】，【図１】，【図５】 （ファミリーなし）	1 7,8 2-6
X Y A	JP 9-283116 A（住友電気工業株式会社）1997.10.31, 【請求項１】，【0002】，【図１】，【図４】，【図５】 （ファミリーなし）	1,8 7 2-6
X A	JP 2000-311677 A（新神戸電機株式会社）2000.11.07, 【0011】－【0022】，【0024】，【図２】，【図３】(E) （ファミリーなし）	1-3,7,8 4-6
X Y A	JP 2007-280665 A（ソニー株式会社）2007.10.25, 【0002】，【0046】-【0049】，【0088】，【0089】，【0103】，【図１】 -【図５】 & US 2008/0176133 A1 & KR 10-2007-0099443 A & CN 101051684 A	1-5,8 7 6