

(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2016-195044

(P2016-195044A)

(43) 公開日 平成28年11月17日(2016.11.17)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18 Z	5 H O 3 0
HO 1 M 10/42 (2006.01)	HO 1 M 10/42 Z	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-74484 (P2015-74484)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年3月31日 (2015. 3. 31)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
		(71) 出願人	000003609
			株式会社豊田中央研究所
			愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1
		(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	戎崎 英世
			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	

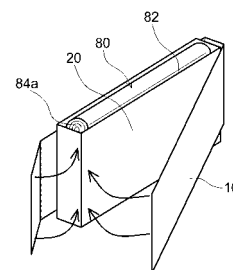
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびそれを用いたシステム

(57) 【要約】

【課題】短時間でリチウムイオンの補充が可能なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、長尺シート状の正極と長尺シート状の負極とが該正極よりも外周側に該負極が位置するように捲回された捲回電極体 80 と、該捲回電極体の外側に配置された、リチウムイオンを供給可能な Li 供給源を有する第 3 電極 10 と、該捲回電極体と第 3 電極との間に配置された、電池のセパレータとして使用可能な材料から形成される多孔質絶縁フィルム 20 と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、第 3 電極は、絶縁フィルムを介して、捲回電極体の負極のうちの最外周を構成する負極の外表面と対向する部分 82 および捲回電極体の捲回軸方向における端面であって捲回電極体の内部と連通する捲回電極体開口端面 84 a と対向する部分を有する。

【選択図】 図 4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

長尺シート状の正極と長尺シート状の負極とが該正極よりも外周側に該負極が位置するように該長尺方向に直交する方向を捲回軸として捲回された捲回電極体と、

前記捲回電極体の外側に配置された、リチウムイオンを供給可能な Li 供給源を有する第 3 電極と、

前記捲回電極体と前記第 3 電極との間に配置された、電池のセパレータとして使用可能な材料から形成される多孔質絶縁フィルムと、
を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記第 3 電極は、前記絶縁フィルムを介して、前記捲回電極体の負極のうちの最外周を構成する負極の外表面と対向する部分および前記捲回電極体の前記捲回軸方向における端面であって前記捲回電極体の内部と連通する捲回電極体開口端面と対向する部分を有している、

リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記捲回電極体を収容する導電性の電池ケースを備えており、

前記第 3 電極は該電池ケースと導電可能に該電池ケース内に収容されている、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記絶縁フィルムが袋状であり、前記捲回電極体が該袋状絶縁フィルムに挿入されている、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記第 3 電極は、前記 Li 供給源として、前記正極に含まれる正極活物質と同じ活物質を有する、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記捲回電極体は、前記捲回軸方向の両端面間に二つの扁平面を有する扁平形状に形成されており、

前記絶縁フィルムは、前記二つの扁平面および前記第 3 電極の該扁平面に対向する面の両方と密着した状態で配置されている、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池と、該リチウムイオン二次電池の電池容量を監視する監視装置と、該リチウムイオン二次電池における正極と第 3 電極とを電気的に接続する容量回復回路とを備えた電池容量回復システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池、およびそれを用いたシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、既存の電池に比べて軽量かつエネルギー密度が高いことから、近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や車両駆動用電源として用いられている。リチウムイオン二次電池は、特に、電気自動車（EV）、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）等の車両の駆動用高出力電源として今後ますます普及していくことが期待されている。

【0003】

ところで、リチウムイオン二次電池は、長期にわたって充放電が繰り返されると電池容量が減少することが知られている。かかる電池容量の減少の一因として、充放電の際に副反応が起こってリチウムが消費され、可動なリチウムイオンが減少することが挙げられる。

【0004】

このような理由による電池容量の減少に対して、リチウムイオン二次電池にリチウムイオン供給源となる第3電極を設ける技術が提案されている。具体的には、特許文献1には、リチウムイオン供給用電極としてのリチウム箔を電極群の最外周に巻くことにより、リチウムイオン二次電池に第3電極を設けることが記載されている。特許文献2には、帯状集電板に金属リチウムを取り付けた平板状第3電極を、該第3電極の平面が捲回電極体の捲回軸に垂直となるように配置することにより、リチウムイオン二次電池に第3電極を設けることが記載されている。これらの第3電極が設けられた電池では、電池容量が減少した場合に、正極または負極と第3電極とを通電することによって第3電極からリチウムイオンを放出させることができる。その結果、電池内にリチウムイオンを補充することができ、電池容量を回復させることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平8-190934号公報

【特許文献2】特開2002-324585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら本発明者の検討によれば、特許文献1および特許文献2に記載の技術では、リチウムイオンの補充に長時間を要するという問題があることがわかった。使用中のリチウムイオン二次電池においては、容量回復のための処理時間はできるだけ短い方が都合がよく、短時間に十分な容量の回復を実現し得る創意工夫が求められている。

20

【0007】

そこで本発明は、上記従来の課題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、リチウムイオン供給源となる第3電極を有するリチウムイオン二次電池であって、短時間でリチウムイオンの補充が可能なリチウムイオン二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池は、長尺シート状の正極と長尺シート状の負極とが該正極よりも外周側に該負極が位置するように該長尺方向に直交する方向を捲回軸として捲回された捲回電極体と、前記捲回電極体の外側に配置された、リチウムイオンを供給可能なLi供給源を有する第3電極と、前記捲回電極体と前記第3電極との間に配置された、電池のセパレータとして使用可能な材料から形成される多孔質絶縁フィルムとを備える。

30

そして、ここに開示されるリチウムイオン二次電池では、前記第3電極は、前記絶縁フィルムを介して、前記捲回電極体の負極のうちの最外周を構成する負極の外表面と対向する部分および前記捲回電極体の前記捲回軸方向における端面であって前記捲回電極体の内部と連通する捲回電極体開口端面と対向する部分を有している。

このような構成によれば、前記第3電極と捲回電極体の電極（典型的には正極）とを導通させて行う容量回復処理において、前記第3電極から供給されるリチウムイオンが、捲回電極体の外周にある負極および前記捲回電極体開口端面から該捲回電極体の内部に移動しやすい。このため、ここに開示されるリチウムイオン二次電池によると、容量回復処理において短時間で十分な容量のリチウムイオンを補充することが実現できる。

40

【0009】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい一態様において、前記リチウムイオン二次電池は、前記捲回電極体を収容する導電性の電池ケースを備えており、前記第3電極は該電池ケースと導電可能に該電池ケース内に収容されている。

このような構成によれば、第3電極に別途の外部接続用端子を設けることなく、前記捲回電極体における正極または負極と電池ケースとを外部回路で接続するだけで、これらを容易に電氣的に接続可能にすることができる。このため、本態様のリチウムイオン二次電

50

池によると、リチウムイオンの補充操作（容量回復処理）が容易となる。

【0010】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい他の一態様において、前記絶縁フィルムが袋状であり、前記捲回電極体が該袋状絶縁フィルムに挿入されている。このような構成によれば、前記捲回電極体と前記第3電極とが確実に絶縁されたリチウムイオン二次電池を容易に製造することができる。

【0011】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい一態様において、前記第3電極は、前記Li供給源として、前記正極に含まれる正極活物質と同じ活物質を有する。このような構成によれば、正極活物質を別途用意する必要がなく、製造面で有利である。

10

【0012】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池の好ましい一態様において、前記捲回電極体は、前記捲回軸方向の両端面間に二つの扁平面を有する扁平形状に形成されており、前記絶縁フィルムは、前記二つの扁平面および前記第3電極の該扁平面に対向する面の両方と密着した状態で配置されている。

このような構成によれば、前記捲回電極体と前記第3電極との距離が、典型的にはセパレータと同様の厚さの薄い前記絶縁フィルムの厚さしか離れていないため、前記第3電極から前記捲回電極体の外周へのリチウムイオンの移動がより容易になり、リチウムイオンの補充による電池容量の回復がより早く行われるようになる。

20

【0013】

また、本発明は、上記課題を解決するための一側面として、ここに開示されるリチウムイオン二次電池を採用したリチウムイオン二次電池の容量回復システムを提供する。

即ち、本発明によって提供される電池容量回復システムは、ここに開示されるいずれかの態様のリチウムイオン二次電池と、該リチウムイオン二次電池の電池容量を監視する監視装置と、該リチウムイオン二次電池における正極と第3電極とを電気的に接続する容量回復回路とを備える。かかる構成の電池容量回復システムでは、上記監視装置により電池容量が要補充のレベルに至った場合等に上記容量回復回路によって、ここに開示されるリチウムイオン二次電池の捲回電極体にリチウムイオンの補充（電池容量アップ）を短時間で行うことができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の外観を模式的に示す斜視図である。

【図2】図1のI-I線断面図である。

【図3】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の捲回電極体の構成を示す図である。

【図4】一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の捲回電極体の外側に配置される絶縁フィルムおよび第3電極を模式的に示す斜視図である。

【図5】一実施形態に係る電池容量回復システムの概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、図面を参照しながら、本発明による一実施形態を説明する。なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材、部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は、必ずしも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。

40

【0016】

なお、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間のリチウムイオンの移動により充放電が実現される二次電池をいう。

また、本明細書において「正極活物質」または「負極活物質」とは、リチウムイオン二

50

次電池において電荷担体となる化学種（すなわちリチウムイオン）を可逆的に吸蔵および放出（典型的には挿入および脱離）可能な活物質（正極活物質または負極活物質）をいう。

以下、リチウムイオン二次電池の一実施形態として扁平形状の捲回電極体を角型の電池ケースに収納した形態のリチウムイオン二次電池を例にして、本発明について詳細に説明する。なお、本発明をかかの実施形態に記載されたものに限定することを意図したものではない。

【0017】

〔電池全体の構成〕

図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100の外観を模式的に示す斜視図である。図2は、電池内部を示す図1のI I-I I線断面図である。図3は、リチウムイオン二次電池100の捲回電極体80の構成を示す図である。

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の電池ケース30は、内部空間が後述する扁平形状の捲回電極体80に対応する箱状となるように形成された、角部が計8か所あるいわゆる角型（典型的には直方体形状）のケースである。電池ケース30は、ケース本体32と、蓋体34とを備えている。ケース本体32は、有底四角筒状を有しており、一側面（上面）が開口した扁平な箱型の容器である。蓋体34は、当該ケース本体32の開口（上面の開口）に取り付けられて当該開口を塞ぐ部材である。

図2に示すように、この電池ケース30の内部空間に、捲回電極体80（図3参照）が、捲回軸に直交する一方向において扁平に変形させられた状態で収容されている。ケース本体32と捲回電極体80との間には後述する第3電極10および絶縁フィルム20が配置されている。

電池ケース30の蓋体34には、正極端子42および負極端子44が取り付けられている。正極端子42および負極端子44は、電池ケース30（蓋体34）を貫通して電池ケース30の外部に突出している。また、蓋体34には安全弁35が設けられている。安全弁35の隣には、電池製造時に非水電解液を注入するための注入口（図示せず）が設けられている。蓋体34とケース本体32の合わせ目32aは、レーザ溶接等によって封止されている。

【0018】

〔電極体〕

図2および図3に示すように、本実施形態に用いられる捲回電極体80は、長尺シート状の正極（正極シート）50、長尺シート状の負極（負極シート）60および2枚の長尺シート状のセパレータ70、72が積層され捲回されてなる。ここで、正極50よりも外周側に負極60が位置するように、長尺方向に直交する方向を捲回軸として捲回されている。本実施形態では、捲回電極体80の最外周はセパレータ70であるが、セパレータ70の長さを調整して最外周を負極60としてもよい。

【0019】

正極シート50は、図3に示すように、長尺状の正極集電体52（正極芯材）を有している。また、正極シート50は、正極活物質層非形成部分（非塗工部）53と正極活物質層54とを有している。正極活物質層非形成部分53は正極集電体52の幅方向（長尺方向に直交する方向）の片側の縁部に沿って設けられている。本実施形態では、正極活物質層54は、正極集電体52の両面に形成されているが、正極集電体52の一方の面のみに形成されていてもよい。

【0020】

正極活物質層54は、正極活物質を含む層である。正極活物質層54は、典型的には、正極活物質が導電材と共にバインダ（結着剤）により互いに結合され、正極集電体52に接合された形態であり得る。このような正極シート50は、典型的には、例えば、正極活物質と導電材とバインダとを適当な溶媒に分散させてなる正極ペースト（ペーストにはスラリー、インク等と呼ばれる形態を包含する。）を、正極活物質層非形成部分53を除く正極集電体52の表面に供給した後、乾燥して溶媒を除去することにより作製することが

できる。正極集電体 5 2 としては、導電性の良好な金属（例、アルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼）からなる導電性部材を好適に使用することができる。ここでは、正極集電体 5 2 としてアルミニウム箔を用いている。

【0021】

正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な材料であって、リチウム元素と一種または二種以上の遷移金属元素とを含むリチウム含有化合物（例、リチウム遷移金属複合酸化物）を好適に用いることができる。好適例としては、層状岩塩型またはスピネル型の結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。例えば、リチウムニッケル複合酸化物（例、 LiNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例、 LiCoO_2 ）、リチウムマンガン複合酸化物（例、 LiMn_2O_4 ）、或いはリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）のような三元系リチウム含有複合酸化物である。また、一般式が LiMPO_4 或いは LiMVO_4 或いは Li_2MSiO_4 （式中の M は Co、Ni、Mn、Fe のうちの少なくとも一種以上の元素）等で表記されるようなポリアニオン系化合物を上記正極活物質として用いてもよい。

10

【0022】

導電材は、従来この種のリチウムイオン二次電池で用いられているものであればよく、その例としては、カーボンブラック等のカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が挙げられる。

【0023】

バインダとしては、一般的なりチウムイオン二次電池の正極に使用されるバインダと同様のものを適宜採用することができる。例えば、正極活物質層 5 4 をペースト供給により形成する場合において、非水性のペーストを用いる場合には、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イド（PEO）等のポリアルキレンオキサイドなど、有機溶媒に溶解するポリマー材料を用いることができる。また、水性のペーストを用いる場合には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等の水溶性のポリマー材料または水分散性のポリマー材料を好ましく採用し得る。

20

【0024】

上記の正極活物質層 5 4 を構成する材料を分散させる溶媒としては、使用するバインダの性状に応じたものであれば水性溶媒および非水性溶媒（有機溶媒）のいずれもが使用可能である。例えば、水性溶媒としては、水または水を主体とする混合溶媒を用いることができる。非水性溶媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を好適に用いることができる。

30

【0025】

負極シート 6 0 は、図 3 に示すように、長尺状の負極集電体 6 2（負極芯材）を有している。また、負極シート 6 0 は、負極活物質層非形成部分（非塗工部）6 3 と負極活物質層 6 4 とを有している。負極活物質層非形成部分 6 3 は負極集電体 6 2 の幅方向片側の縁部に沿って設けられている。本実施形態では、負極活物質層 6 4 は、負極集電体 6 2 の両面に形成されているが、負極集電体 6 2 の一方の面のみに形成されていてもよい。

40

【0026】

負極活物質層 6 4 は、負極活物質を含む層である。負極活物質層 6 4 は、典型的には、負極活物質がバインダ（結着剤）により互いに結合されるとともに、負極集電体 6 2 に接合された形態であり得る。このような負極シート 6 0 は、例えば、負極活物質とバインダとを適当な溶媒（例、水や N-メチル-2-ピロリドン、好ましくは水）に分散させてなる負極ペーストを負極集電体 6 2 の表面に供給した後、乾燥して溶媒を除去することにより作製することができる。負極集電体 6 2 としては、導電性の良好な金属（例、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼）からなる導電性部材を好適に使用することができる。ここでは、負極集電体 6 2 として銅箔を用いている。

50

【0027】

負極活物質としては特に制限されず、この種のリチウムイオン二次電池の負極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の一種を単独で、または二種以上を組み合わせる（混合または複合体化する）等して用いることができる。好適例として、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、カーボンナノチューブ、或いはこれらを組み合わせた構造を有するもの等の炭素材料が挙げられる。負極活物質として非晶質炭素被覆黒鉛を用いた場合には、特に大容量でエネルギー密度が高く、かつ、入出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を実現できる。

【0028】

バインダとしては、一般的なりチウムイオン二次電池の負極に使用されるバインダと同様のものを適宜採用することができる。例えば、正極シート50におけるのと同様のバインダを用いることができる。

【0029】

また、負極活物質層64の形成方法によっては、増粘剤を含み得る。かかる増粘剤としては、上記のバインダと同様のものを用いても良いし、例えば、メチルセルロース（MC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の水溶性又は水分散性のポリマーを採用してもよい。

【0030】

セパレータ70、72は、正極シート50と負極シート60とを隔てる部材である。セパレータ70、72は、リチウムイオンが通過でき、非水電解質の保持機能やシャットダウン機能を備えるように構成される。セパレータ70、72としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の樹脂製の多孔質膜または不織布を用いることができる。

セパレータ70、72の厚さは特に限定されるものではないが、 $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 程度が好ましい。セパレータ70、72の厚さが上記の範囲内であることにより、セパレータ70、72のイオン通過性がより良好となり、また、破膜がより生じにくくなる。

セパレータ70、72の負極側に面する面に、耐熱層（HRL）が設けられていてもよい。

【0031】

而して捲回電極体80は、正極活物質層54と負極活物質層64との間にセパレータ70、72を介在させつつ、正極シート50と負極シート60とを積層し、長尺方向に捲回した後、得られた捲回体を側面方向から押圧して扁平形状に拉げさせることによって作製され得る。

捲回電極体80は、セパレータ70、72の幅方向（即ち捲回軸方向）において、正極シート50の正極活物質層非形成部分（非塗工部）53と負極シート60の負極活物質層非形成部分（非塗工部）63とが互いに反対側にはみ出ている。このうち、正極活物質層非形成部分53には正極集電端子92が付設されており、上述の正極端子42と接続されている。正極集電端子92は、例えばアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。この例では、図2に示すように、正極集電端子92は、捲回電極体80の正極活物質層非形成部分53の中央部に延びている。正極集電端子92の先端部は、正極活物質層非形成部分53の中央部に溶接（例、超音波溶接）されている。また、負極活物質層非形成部分63には負極集電端子94が付設されており、上述の負極端子44と接続されている。負極集電端子94は、例えば銅または銅合金からなる。負極集電端子94は、捲回電極体80の負極活物質層非形成部分63の中央部に延びている。負極集電端子94の先端部は、負極活物質層非形成部分63の中央部に溶接（例、抵抗溶接）されている。

【0032】

したがって、捲回電極体80の捲回軸方向の両端面84a、84bは、それぞれ、露出した正極集電体52が積層して一纏まりになって形成される面84a、および、露出した負極集電体62が積層して一纏まりになって形成される面84bであり、捲回電極体80の内部と連通する開口端面84a、84bを構成している。また、捲回軸方向の両端面8

10

20

30

40

50

4 a、8 4 b 間に二つの扁平面 8 2 を有している。

【0033】

本実施形態では、図 3 に示すように、負極活物質層 6 4 の幅 b 1 は正極活物質層 5 4 の幅 a 1 よりも少し広い。さらにセパレータ 7 0、7 2 の幅 c 1、c 2 は、負極活物質層 6 4 の幅 b 1 よりも少し広い ($c 1、c 2 > b 1 > a 1$)。正極シート 5 0 と負極シート 6 0 とセパレータ 7 0、7 2 は、長さ方向を揃えて、正極シート 5 0、セパレータ 7 0、負極シート 6 0、セパレータ 7 2 の順で重ねられている。さらに、正極シート 5 0 の正極活物質層非形成部分 (非塗工部) 5 3 と負極シート 6 0 の負極活物質層非形成部分 (非塗工部) 6 3 とは、セパレータ 7 0、7 2 の幅方向において互いに反対側にはみ出るように重ねられている。重ねられたシート材は、幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されている。

10

【0034】

〔第 3 電極〕

第 3 電極 1 0 は、捲回電極体 8 0 の外側に配置される。このとき第 3 電極 1 0 は、図 4 に示すように、捲回電極体 8 0 の負極 6 0 のうちの最外周を構成する負極 6 0 の外表面と対向する部分および捲回電極体 8 0 の捲回軸方向における端面である捲回電極体開口端面 8 4 a、8 4 b と対向する部分を有している。具体的には本実施形態では、図 4 に示すように、第 3 電極 1 0 は、帯状シート状に形成されており、捲回電極体 8 0 の負極 6 0 のうちの最外周を構成する負極 6 0 の外表面として捲回電極体 8 0 の二つの扁平面 8 2 に対向し、且つ、捲回電極体開口端面 8 4 a、8 4 b に対向するように、捲回電極体 8 0 の外周に配置される。なお、第 3 電極 1 0 は、捲回電極体 8 0 の扁平面 8 2 の全面に対して余すところ無く対向している必要はなく、一部と対向していればよい。また、第 3 電極 1 0 は、捲回電極体開口端面 8 4 a、8 4 b の全面と対向している必要はなく、一部と対向していればよい。例えば、捲回軸方向の両端にある捲回電極体開口端面 8 4 a、8 4 b のうちの一方の捲回電極体開口端面 (例えば正極集電体 5 2 の露出している側の開口端面 8 4 a) とだけ対向していてもよい。

20

【0035】

第 3 電極 1 0 は、リチウムイオンを供給可能な L i 供給源を有する。かかる L i 供給源としては、例えば、金属リチウムが挙げられるが、より好ましい L i 供給源として上述したような正極活物質として利用可能な物質が挙げられる。したがって、好適な第 3 電極の形態として、アルミニウム箔等の金属薄板からなる基材の表面 (即ち捲回電極体 8 0 に対向する表面) に正極活物質を含む活物質層 (以下、「第 3 電極活物質層」ともいう。) を有する構成のものが挙げられる。例えば、第 3 電極活物質層は、捲回電極体 8 0 の正極活物質層 5 4 と同様の構成であってよい。すなわち、正極活物質層 5 4 に用いられるのと同様の、正極活物質、導電材およびバインダを用いて形成され得る。第 3 電極活物質層に用いられる正極活物質等は、正極活物質層 5 4 のものと同じであってもよいし、異なってもよいが、正極活物質層 5 4 のものと同じであることが好ましい。第 3 電極活物質層に用いられる正極活物質が正極活物質層 5 4 のものと同じである場合には、正極活物質を別途用意する必要がなく、製造面で有利である。

30

【0036】

このような形態の第 3 電極 1 0 において、金属基材は、正極集電板 5 2 と同様のもの (典型的にはアルミニウム箔) を使用できる。また、第 3 電極活物質層の形成方法は、正極活物質層 5 4 と同じであってよい。第 3 電極活物質層は、集電板上の片面にのみ設けられていればよく、集電板の第 3 電極活物質層が設けられた面が捲回電極体 8 0 側に位置する。

40

【0037】

また、第 3 電極 1 0 は、電池ケース 3 0 の表面に第 3 電極活物質層を設けることにより形成されていてもよい。電池ケース 3 0 の表面に第 3 電極活物質層を設けるには、例えば次の方法を実施する。まず電池ケース 3 0 内に、正極活物質と導電材とバインダとを適当な溶媒に分散させてなる正極ペーストを満たす。次に電池ケース 3 0 を約 6 0 ℃の温浴装

50

置に約30分間入れ、その後電池ケース30から正極ペーストを排出させる。電池ケース30を乾燥機に入れて約120℃で約10分程度乾燥させると、電池ケース30の表面に第3電極活物質層が形成される。

【0038】

図4では、捲回電極体80の扁平面82および開口端面84a、84bの外面に一枚の第3電極10が配置されているが、捲回電極体80は、必ずしも一枚の第3電極10で囲われる必要はない。例えば、捲回電極体80の二つの扁平面82および捲回電極体開口端面84a、84bとそれぞれ対向する4枚の第3電極を捲回電極体80の外側に配置してもよい。このとき、4枚の第3電極は、互いに接触して捲回電極体80の周囲に配置されていてもよい（即ち捲回電極体80の外周面を囲う。）し、互いに離れて捲回電極体80の外側に配置されていてもよい。

10

【0039】

〔絶縁フィルム〕

捲回電極体80と第3電極10との間には、捲回電極体80と第3電極10とを隔離する絶縁フィルム20が配置されている。かかる絶縁フィルム20によって、発電要素である捲回電極体80と第3電極10との直接的な接触が回避され、電極体80と第3電極10との絶縁を確保することができる。絶縁フィルム20の形状は、電極体80と第3電極10とを隔離できる限り特に限定はないが、本実施形態では、図2および図4に示すように、絶縁フィルム20は袋状（特に上端側（蓋体34側）が開口した有底の袋状）の形状を有しており、捲回電極体80が袋状の絶縁フィルム20に挿入されている。絶縁フィルム20が袋状であることによって、捲回電極体80と第3電極10とが確実に絶縁されるとともに捲回電極体80と電池ケース30との絶縁も図ることができる。

20

【0040】

絶縁フィルム20は、リチウムイオンが通過可能なように、電池のセパレータとして使用可能な材料から形成される。具体的には、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂製の多孔質膜または不織布から形成される。なかでも、PEやPP等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜が好ましい。絶縁フィルム20は、単一の多孔質膜または不織布から構成される単層構造であってもよく、材質や性状（例、平均厚さや空孔率）の異なる2種以上の多孔質膜または不織布が積層された構造（例、PE層の両面にPP層が積層された三層構造）であってもよい。絶縁フィルム20の材料は、セパレータ70、72と同じであってもよいし、異なってもよい。

30

【0041】

絶縁フィルム20の厚さは、セパレータ70、72の厚さと同様であってもよく、5μm～40μm（例えば10μm～30μm、典型的には15μm～25μm）程度が好ましい。絶縁フィルム20の厚さは、セパレータ70、72と同じであってもよいし、異なってもよい。

【0042】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、リチウムイオン二次電池100の構成要素ではない外部回路等により、正極50（正極端子42）または負極60（負極端子44）と、第3電極10とを電氣的に接続可能である。電氣的に接続可能にするために、第3電極10に電池ケース外に突出する端子（外部回路接続用端子）が設けられていてもよいが、本実施形態では、電池ケース30が導電性を有しており、第3電極10は電池ケース30と導電可能に電池ケース30内に収容されている。具体的には、電池ケース30内部において、第3電極10は、電池ケース30の内壁と接触して配置されている。このように構成すれば、外部回路を正極50（正極端子42）または負極60（負極端子44）と電池ケース30とを接続するだけで容易に電氣的に接続可能にすることができ、後述のリチウムイオン二次電池100へのリチウムイオンの補充操作（容量回復処理）の実行が容易となる。

40

電池ケース30の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルめっき鋼等の

50

金属材料が好ましく、より好ましくは、電池ケース 30（具体的には本体 32 および蓋体 34）は、アルミニウムまたはアルミニウム合金製である。なお、第 3 電極 10 に端子を設ける場合には、樹脂製の電池ケース 30 を用いることもできる。

【0043】

電池ケース 30 の内部には、電解液（図示せず）が封入されている。電解液としては、非水溶媒と、該溶媒に溶解可能なリチウム塩（支持電解質）とを含む非水電解液を好ましく用いることができる。上記非水溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非プロトン性溶媒を用いることができる。

【0044】

上記支持電解質としては、LiPF₆等の、リチウムイオン二次電池の電解液において支持電解質として機能し得ることが知られている各種のリチウム塩から選択される一種または二種以上を用いることができる。支持電解質（支持塩）の濃度は特に制限されず、例えば従来のリチウムイオン二次電池で使用される電解液と同様とすることができる。典型的には、支持電解質をおよそ 0.1 mol/L ~ 5 mol/L 程度の濃度で含有する非水電解液を好ましく使用することができる。

【0045】

また、非水電解液は、リチウムイオン二次電池 100 のさらなる特性向上を目的として、被膜形成剤、過充電添加剤、界面活性剤、分散剤、増粘剤等の添加剤をさらに含んでいてもよい。

【0046】

このようにしてリチウムイオン二次電池 100 を構成することができる。本実施形態のリチウムイオン二次電池 100 は、通常のリチウムイオン二次電池と同様に充放電を繰り返すうちに、可動なリチウムイオンが減少し、電池容量が減少する場合がある。しかしながら、そのような場合には本実施形態のリチウムイオン 100 には、リチウムイオンを供給可能な第 3 電極 10 が設けられている。そこで、リチウムイオン二次電池 100 の電池容量が減少した場合には、典型的にはリチウムイオン二次電池 100 を満充電状態（例えば SOC が 100% またはそれに近いレベルまで充電した状態）にした後、正極 50（正極端子 42）または負極 60（負極端子 44）と第 3 電極 10 とを電氣的に接続することにより、第 3 電極 10 からリチウムイオンを放出させて、リチウムイオン二次電池 100 にリチウムイオンを補充することができる。すなわち、リチウムイオン二次電池 100 の容量を回復させることができる。リチウムイオンの放出は、第 3 電極 10 と捲回電極体 80 との電位差を駆動力としてなされるものである。電位差が駆動力であるため、外部電源を用いることなく、リチウムイオン二次電池 100 のリチウムイオンの補充を行うことができる。なお、リチウムイオンの補充操作において、正極 50（正極端子 42）と第 3 電極 10 とを電氣的に接続することが、捲回電極体 80 により均一にリチウムイオンを供給できることから好ましい。

【0047】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 の容量回復の際、第 3 電極 10 が捲回電極体 80 の扁平面 82 と対向しているため、捲回電極体 80 の外周側にある負極に向かってリチウムイオンが移動しやすくなっている。特に、第 3 電極 10 は、絶縁フィルム 20 を介して捲回電極体 80 と対向しているため、負極に向かってリチウムイオンが移動しやすくなっている。これに加えて、第 3 電極 10 が、捲回電極体 80 の内部と連通する捲回電極体開口端面 84a、84b と対向しているため、捲回電極体 80 内部へもリチウムイオンが移動しやすくなっている。したがって、本実施形態の第 3 電極 10 の配置により、リチウムイオンが捲回電極体 80 の外周および内部に移動しやすくなり、その結果、従来よりも短時間でリチウムイオンの補充を行うことができる。

【0048】

ここで絶縁フィルム 20 は、好ましくは、捲回電極体 80 の二つの扁平面 82 および第 3 電極 10 の該扁平面 82 に対向する面の両方と密着した状態で配置される。このように配置された場合には、捲回電極体 80 と第 3 電極 10 との距離が、セパレータと同様の厚

10

20

30

40

50

さの薄い絶縁フィルム20の厚さしか離れていないため、第3電極10から捲回電極体80の外周へのリチウムイオンの移動が容易になり、リチウムイオンの補充による電池容量の回復がより早く行われるようになる。

【0049】

リチウムイオン二次電池100は、各種用途に利用可能である。好適な用途としては、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。

リチウムイオン二次電池100は、典型的には複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態でも使用され得る。

【0050】

10

また別の側面から、図5に例示されるような、リチウムイオン二次電池100と、リチウムイオン二次電池100の電池容量を監視する監視装置110（例えば電圧計及び／又は電流計）と、リチウムイオン二次電池100における正極50と第3電極10とを電氣的に接続する容量回復回路120とを備えた電池容量回復システム200がここに開示される。

ここに開示される電池容量回復システム200では、監視装置110により、リチウムイオン二次電池100の電池容量が、電圧値または電流値を用いてモニターされる。電池容量が特定値以上にあるときは、容量回復回路120は遮断されている。しかしながら、電池容量が特定値を下回ると、リチウムイオン二次電池100が満充電状態（SOC＝100％）にされた後、容量回復回路120が接続され、リチウムイオン二次電池100の第3電極10からリチウムイオンが補充されてリチウムイオン二次電池100の電池容量が回復する。電池容量回復システム200では、リチウムイオン二次電池100の電池容量が減少した場合に、リチウムイオンの補充が短時間でなされる。

20

なお、ここに開示される電池容量回復システム200には、図5に示す構成要素の他に電池容量処理を行うための種々の要素（例えば電池容量回復処理の実行態様（電流値等）を制御する制御部）を含み得るが、かかる構成自体は従来の電池容量回復システムと同様でよいので、これ以上の詳細な説明は省略する。

【0051】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる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。

30

【0052】

〔二次電池の作製〕

正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラックと、バインダとしてのPVdFとを、93/4/3（質量比）でNMP中で混練して、正極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗工して、乾燥後にプレス加工し、正極集電体上に正極活物質層を備えた正極を作製した。

次に、負極活物質としての黒鉛と、バインダとしてのSBRと、増粘剤としてのCMCとを、98/1/1（質量比）でイオン交換水中で混練して、負極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを銅箔（負極集電体）の両面に塗工して、乾燥後にロールプレスすることによって、負極集電体上に負極活物質層を備えた負極を作製した。

40

また、PE製多孔質フィルムからなるセパレータを2枚準備した。

【0053】

正極、セパレータ、負極、セパレータの順で積層したものを捲回して押圧し、扁平形状の捲回電極体を準備した。なお、捲回の際には、負極が正極よりも外周側に位置するようにした。

セパレータに使用したのと同じPE製多孔質フィルムを用いて、上面が開口している有底の袋状の絶縁フィルムを準備した。

電極体の正負極にそれぞれリード端子を溶着した後、袋状の絶縁フィルムに収納した。

【0054】

50

Li 供給源として正極活物質である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラックと、バインダとしての PVdF とを、93/4/3（質量比）で NMP 中で混練して、正極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム製の帯状の薄板の片面に塗工して、乾燥後にプレス加工し、第3電極を作製した。

No. 1 の電池では、この帯状の第3電極を、捲回電極体が収納された絶縁フィルムの外側面に巻きつけ（外側面を囲うように配置し）、これを電池ケースに収納した。このようにして No. 1 の電池では、図4に示すように、第3電極が、絶縁フィルムを介して、捲回電極体扁平面および捲回電極体開口端面の両方と対向するようにした。

No. 2 の電池では、上記帯状の第3電極を長手方向に切断し、その切断片を捲回電極体が収納された絶縁フィルムの側面の二つの幅狭面にのみ配置して密着させ、これを電池ケースに収納した。このようにして No. 2 の電池では、短い断片状の第3電極が、絶縁フィルムを介して捲回電極体開口端面とのみ対向するようにした。

No. 3 の電池では、上記帯状の第3電極を長手方向に切断し、その切断片を捲回電極体が収納された絶縁フィルムの側面の二つの幅広面にのみ密着させ、これを電池ケースに収納した。このようにして No. 3 の電池では、第3電極が、絶縁フィルムを介して捲回電極体扁平面とのみ対向するようにした。

なお、各電池とも、電池容量は5Ahとし、第3電極には、利用可能容量として1Ah分のLi供給源（ここでは正極活物質）を設けた。

【0055】

非水電解液として、ECとDMCとEMCとを30/40/30の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を1.1mol/Lの濃度で溶解させたものを準備した。この非水電解液を電池ケースに注入し、No. 1～No. 3のリチウムイオン二次電池を得た。

【0056】

[容量回復時間の評価]

まず、No. 1～No. 3の各リチウムイオン二次電池を満充電状態（SOC=100%）にした。次に、各リチウムイオン二次電池の正極端子と電池ケースとを、電流計を備えた導線で導通させた。電流計にて電流を測定し、電池容量の10%分の電気量を通電するのに要した時間を測定した。測定結果を表1に示す。なお、この通電時間が短いほど、電池容量を回復させるのに必要な時間が短いことを意味する。

【0057】

【表1】

表1

電池No.	通電時間
1	21分
2	10日以上
3	44分

【0058】

表1からわかるように、第3電極が捲回電極体扁平面および捲回電極体開口端面の両方と対向しているNo. 1のリチウムイオン二次電池が、電池容量回復に要する通電時間が最も短かった。第3電極が捲回電極体の捲回電極体開口端面とのみ対向しているNo. 2のリチウムイオン電池では、通電時間が10日以上とかなり長かった。これは、本試験例では、捲回電極体の扁平面からのリチウムイオン供給が行われず、さらに第3電極と捲回電極体開口端面との距離がmmオーダーで離れているため、電解液中のイオン抵抗が高くなっており、リチウムイオンが供給されにくくなっているためと考えられる。

一方、第3電極が捲回電極体扁平面とのみ対向しているNo. 3のリチウムイオン二次

電池では、通電時間がN o. 2のリチウムイオン二次電池の通電時間よりもはるかに短くなっているものの、N o. 1のリチウムイオン二次電池の通電時間よりも長かった。これは、N o. 2のリチウムイオン二次電池に比べ、第3電極が捲回電極体に近接しているため、捲回電極体にリチウムイオンを供給しやすくなっているものの、第3電極が捲回電極体の捲回電極体開口端面に対向していないため、容量回復において重要な捲回電極体内部へリチウムイオンの供給があまりなされなかったためと考えられる。

【0059】

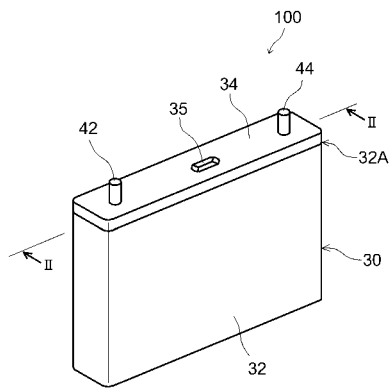
以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、捲回電極体が、扁平な捲回電極体である場合について説明したが、円筒形の捲回電極体を用いることもできる。 10

【符号の説明】

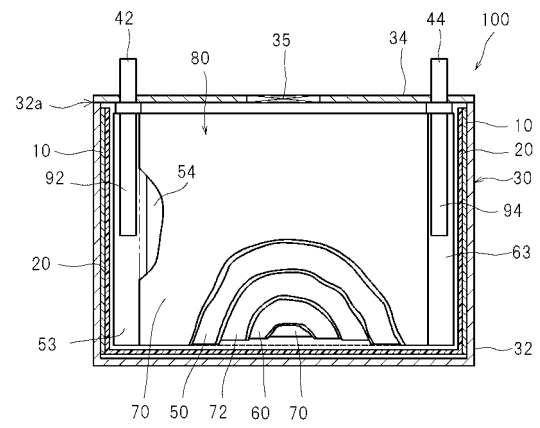
【0060】

10	第3電極	
20	絶縁フィルム	
30	電池ケース	
32	ケース本体	
34	蓋体	
35	安全弁	
42	正極端子	20
44	負極端子	
50	正極	
52	正極集電体	
53	正極活物質層非形成部分	
54	正極活物質層	
60	負極	
62	負極集電体	
63	負極活物質層非形成部分	
64	負極活物質層	
70, 72	セパレータ	30
80	電極体	
82	扁平面	
84a, 84b	開口端面	
92	正極集電端子	
94	負極集電端子	
100	リチウムイオン二次電池	

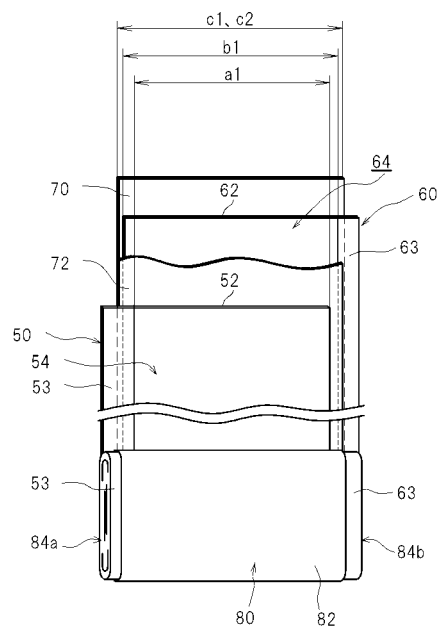
【図 1】



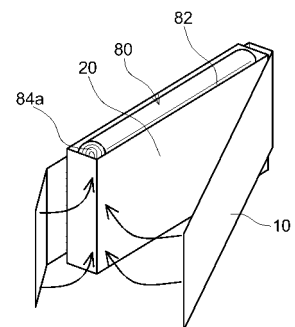
【図 2】



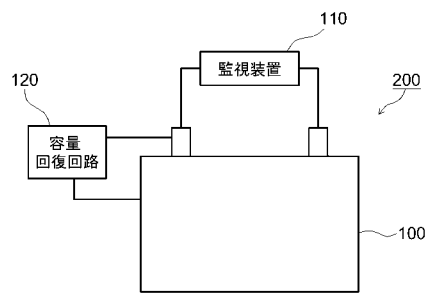
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 岡山 忍

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 小林 哲郎

愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H021 AA02 CC18 EE30

5H029 AJ05 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AL18 AM03 AM05 AM07

BJ02 BJ14 BJ21 CJ15 DJ04 DJ13 HJ12

5H030 AA01 AA10 AS08 AS11 BB01 FF41