(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
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/103971 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082097

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 16 日(16.11.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-258965 2014 年 12 月 22 日(22.12.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社 豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 河野 聡 (KONO, Satoshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社 豊田自動織機 内 Aichi (JP). 秋山 泰有 (AKIYAMA, Hirokuni); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 株式会社 豊田自動織機 内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 恩田 誠, 外 (ONDA, Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目１２番地１ Gifu (JP).

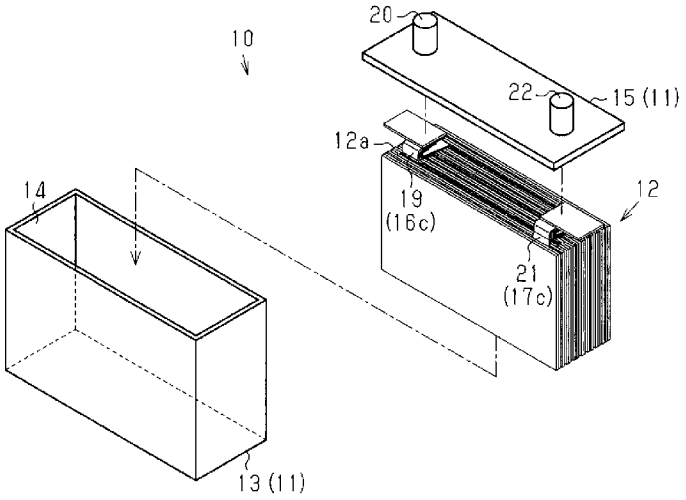
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

(54) **Title**: POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称 : 蓄電装置



(57) **Abstract**: The present invention is provided with an electrode assembly (12) in which a positive electrode and a negative electrode are laid one on top of another in layers while being mutually insulated, a case (11) in which the electrode assembly (12) is accommodated, and terminals (20, 22) protruding to the outside of the case (11) and electrically connected to the electrode assembly (12). The positive electrode has a metal foil and a positive active material layer covering at least a portion of the metal foil, the positive active material layer including a positive active material. The negative electrode has a metal foil and a negative active material layer covering at least a portion of the metal foil, the negative active material layer including a negative active material. The ratio (S1/S2) of the specific surface area (S1) of the positive active material to the specific surface area (S2) of the negative active material is 0.05 to 0.3 inclusive.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/103971 A1

正極電極と負極電極とが相互に絶縁された状態で層状に重なっている電極組立体（１２）と、電極組立体（１２）を収容しているケース（１１）と、ケース（１１）の外部に突出し、且つ電極組立体（１２）と電気的に接続されている端子（２０，２２）と、を備え、正極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている正極活物質層とを有し、正極活物質層には正極活物質を含んでおり、負極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている負極活物質層とを有しており、負極活物質層には負極活物質を含んでおり、正極活物質の比表面積（Ｓ１）と負極活物質の比表面積（Ｓ２）との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０５以上０．３以下である。

明　細　書

発明の名称 ： 蓄電装置

技術分野

[0001] この発明は、蓄電装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ＥＶ（Electric Vehicle）やＰＨＶ（Plug in Hybrid Vehicle）などの車両には、電動機などへの供給電力を蓄える蓄電装置として、例えばリチウムイオン二次電池などが搭載されている。このような蓄電装置は、例えば特許文献１に記載されているように、正極活物質層を有する正極電極と、負極活物質層を有する負極電極とを備えている。そして、特許文献１では、粒径や比表面積を規定することにより、電極製造時における取り扱いが容易なリチウムチタン複合酸化物を提供しようとしている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－９５６４７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、蓄電装置の容量は、正極活物質及び負極活物質の物性のバランスを調節することによっても確保できると考えられ、充放電の繰り返しに伴う容量の低下を抑制することが期待されている。

[0005] この発明は、このような従来の技術に存在する問題点に着目してなされたものであり、その目的は、容量が低下することを抑制できる蓄電装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する蓄電装置は、正極電極と負極電極とが相互に絶縁された状態で層状に重なっている電極組立体と、前記電極組立体を収容しているケースと、前記ケースの外部に突出し、且つ前記電極組立体と電気的に接続

されている電極端子と、を備え、前記正極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている正極活物質層とを有し、前記正極活物質層には正極活物質を含んでおり、前記負極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている負極活物質層とを有しており、前記負極活物質層には負極活物質を含んでおり、前記正極活物質の比表面積Ｓ１と前記負極活物質の比表面積Ｓ２の比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０５以上０．３以下であることを要旨とする。

[0007] この構成によれば、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比を０．３以下とすることで、正極活物質における反応面積を、負極活物質における反応面積と比較して十分に小さく抑えることができる。このため、負極電極における電圧降下量と正極電極における電圧降下量とから、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電極間の電位差を大きくできる。また、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比を０．０５以上とすることで、反応場を正極電極に偏らせ、正極電極における抵抗の増加量を、負極電極における抵抗の増加量より大きくできる。このため、蓄電装置の製造後においても、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電位差が、充放電に伴って小さくなることを抑制できる。したがって、容量が低下することを抑制できる。

[0008] 上記蓄電装置において、前記正極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ１と、前記負極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）が１以上であることが好ましい。

[0009] この構成によれば、反応場が正極電極に偏るため、正極電極における抵抗の増加量が負極電極における抵抗の増加量よりも大きくなり、蓄電装置の製造後においても、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電位差が、充放電に伴って小さくなることをより抑制できる。

[0010] 上記蓄電装置において、前記蓄電装置はリチウムイオン二次電池であることが好ましい。この構成によれば、リチウムイオン二次電池として、製造時や製造後において、容量が低下することを向上できる。

[0011] 上記蓄電装置において、前記正極活物質はニッケルを含み、前記負極活物質は炭素材料であることが好ましい。

上記蓄電装置において、前記比表面積Ｓ１及び前記比表面積Ｓ２はＢＥＴ比表面積であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、容量が低下することを抑制できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]蓄電装置の分解斜視図。

[図2]電極組立体の分解斜視図。

[図3]金属リチウム基準での電極電位の変化を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本実施形態の蓄電装置について説明する。

図１に示すように、本実施形態の蓄電装置１０は、リチウムイオン二次電池であるが、例えばリチウムイオンキャパシタなどであってもよい。また、蓄電装置１０は、乗用車や産業用車などの車載用であってもよく、定置用であってもよい。

[0015] 蓄電装置１０は、ケース１１と、該ケース１１に収容されている電極組立体１２と、を備えている。ケース１１は、開口部１４を有する有底筒状のケース本体１３と、開口部１４を塞ぐ板状の蓋１５と、を有する。ケース本体１３及び蓋１５は、例えばステンレスやアルミニウムなどの金属製である。また、ケース１１には、図示しない電解質として、電解液が収容されている。

[0016] 図２に示すように、電極組立体１２は、正極電極１６と負極電極１７とを有しているとともに、電極組立体１２では、正極電極１６と負極電極１７とが相互に絶縁された状態で層状に重なっている。即ち、電極組立体１２は、正極電極１６と負極電極１７とが交互に積層された積層構造を有している。なお、電極組立体１２は、帯状の正極電極１６と帯状の負極電極１７とが相互に絶縁された状態で捲回されていてもよい。

[0017] また、電極組立体１２は、正極電極１６と負極電極１７との間に介在し、正極電極１６と負極電極１７とを相互に絶縁している多孔質のセパレータ１８を備えている。セパレータ１８は、例えばポリプロピレンやポリエチレンなどの樹脂材料製であり、充放電に伴ってリチウム（リチウムイオン）が通過可能となるように微細な空孔構造を有している。

[0018] 正極電極１６は、正極金属箔１６ａと、正極金属箔１６ａの少なくとも一部を覆っている正極活物質層１６ｂと、縁部から正極金属箔１６ａの面方向に突出する正極集電タブ１６ｃと、を有する。正極金属箔１６ａは、例えばアルミニウム箔やアルミニウム合金箔などである。正極活物質層１６ｂは、正極用の活物質（以下、正極活物質という）、バインダ、及び必要な場合に導電助剤を含んでいる。正極活物質は、例えば$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$、及び$Li_xNi_aCo_bMn_cO_2$（０．９５＜ｘ＜１．１５，０．３５＜ａ＜０．６５，０．１５＜ｂ＜０．４５，０．０５＜ｃ＜０．３５，ａ＋ｂ＋ｃ＝１）などである。$Li_xNi_aCo_bMn_cO_2$としては、例えば$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、及び$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$などが挙げられる。また、正極活物質は、好ましくはニッケルを含む。

[0019] また、正極用のバインダは、例えばポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリ四フッ化エチレン、スチレンブタジエンゴムなどである。正極用のバインダには、一種類を用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。正極用の導電助剤は、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、鱗片状黒鉛などである。

[0020] 正極活物質層１６ｂは、正極活物質、バインダ、導電助剤、及び溶媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を混練したペースト状の合剤を、正極金属箔１６ａに塗布したのちに乾燥して形成されている。このため、正極活物質層１６ｂは、微量のＮＭＰを含有している場合がある。

[0021] また、負極電極１７は、負極金属箔１７ａと、負極金属箔１７ａの少なくとも一部を覆っている負極活物質層１７ｂと、縁部から負極金属箔１７ａの

面方向に突出する負極集電タブ１７ｃと、を有する。負極金属箔１７ａは、例えば銅箔や銅合金箔などである。負極活物質層１７ｂは、負極用の活物質（以下、負極活物質という）、バインダ、及び必要な場合に導電助剤を含んでいる。

[0022] 負極活物質は、リチウム（リチウムイオン）を吸蔵及び放出可能な材料である。負極活物質は、例えば黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭素、カーボンブラック類などの炭素材料である。負極用のバインダは、例えばＰＶＤＦ、ポリ四フッ化エチレン、スチレンブタジエンゴムなどである。負極用のバインダには、一種類を用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。負極用の導電助剤は、例えばアセチレンブラックや、ケッチェンブラックなどである。負極活物質層１７ｂは、負極活物質、バインダ、導電助剤、及び溶媒としての水を混練したペースト状の合剤を、負極金属箔１７ａに塗布したのちに乾燥して形成されている。

[0023] また、負極電極１７は、負極活物質層１７ｂの表面の少なくとも一部を覆う絶縁性の耐熱層１７ｄを有していてもよい。耐熱層１７ｄは、充放電に伴ってリチウム（リチウムイオン）が通過可能となるように微細な空孔構造を有している。耐熱層１７ｄは、絶縁性粒子、及びバインダを含んでいる。耐熱層１７ｄに用いられる絶縁性粒子は、例えば酸化アルミニウム（アルミナ）、シリカ、チタニアなどのセラミック粒子である。セラミクス粒子の粒径は、０．２～２．０μｍとすることができる。また、バインダは、例えばポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴムなどの含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミドなどのイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、スチレンブタジエンゴムなどの合成ゴム、カルボキシメチルセルロースなどである。バインダの量は、セラミクス粒子１００質量部に対して、例えば、１～３０質量部とすることができる。耐熱層１７ｄの厚みは、例えば、０．５～３０μｍとすることができる。

[0024] 耐熱層１７ｄは、絶縁性粒子、バインダ、及び溶媒としてのＮＭＰを混練したペースト状の合剤を、負極金属箔１７ａに形成した負極活物質層１７ｂの表面に塗布したのちに乾燥して形成されている。このため、負極活物質層１７ｂを耐熱層１７ｄで覆う場合、負極活物質層１７ｂ及び耐熱層１７ｄは、微量のＮＭＰを含有している場合がある。

[0025] 図１に示すように、電極組立体１２は、蓋１５との対向面１２ａから突出し、複数の正極集電タブ１６ｃが層状に重なった正極集電タブ群１９を有する。正極集電タブ群１９には、電極組立体１２と電気を授受する電極端子としての正極端子２０が接続されている。正極端子２０は、蓋１５に固定されているとともに、ケース１１の外部に突出している。また、電極組立体１２は、対向面１２ａから突出し、複数の負極集電タブ１７ｃが層状に重なった負極集電タブ群２１を有する。負極集電タブ群２１には、電極組立体１２と電気を授受する電極端子としての負極端子２２が接続されている。負極端子２２は、蓋１５に固定されているとともに、ケース１１の外部に突出している。

[0026] そして、本実施形態において、正極活物質層１６ｂに含まれている正極活物質の比表面積Ｓ１と、負極活物質層１７ｂに含まれている負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）は、０．０５以上０．３以下である。本明細書における「比表面積」は、窒素ガスを用いたガス吸着法により測定した比表面積（ＢＥＴ比表面積）を意味する。

[0027] ここで、比表面積が小さいほど活物質における反応面積が小さくなり、電極における電圧降下量（ＩＲドロップ）が大きくなる。正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２の比を０．３以下とすることで、正極活物質における反応面積を、負極活物質における反応面積と比較して十分に小さく抑えることができる。これにより、正極電極１６における電圧降下量と、負極電極１７における電圧降下量との関係から、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの初期の電位差を大きくできる。

[0028] また、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比を０

．０５以上とすることで、反応場を正極電極１６に偏らせ、副反応に伴う正極電極１６における抵抗の増加量を、負極電極１７における抵抗の増加量より大きくできる。

[0029] 図３には、充電に伴う金属リチウム基準（ｖｓＬｉ／Ｌｉ＋）での各電極１６，１７の電位変化の様子を、初期（破線で示す）と、劣化後（実線で示す）とについて模式的に示している。上述のように、充放電を繰り返すことに伴う正極電極１６における抵抗の増加量を、負極電極１７における抵抗の増加量より大きくできることから、端子２０，２２間の電圧Ｖ（電極１６，１７の電位差）が基準電圧Ｖａとなるときの負極電位が金属リチウム基準で０Ｖ以下になることを抑制できる。即ち、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電位差が、充放電を繰り返すことに伴って小さくなることを抑制できる。

[0030] なお、一般に、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖ以下になると、金属リチウムが析出し、蓄電装置１０に悪影響を及ぼす虞がある。本実施形態の蓄電装置１０では、端子２０，２２間の電圧が基準電圧Ｖａとなるように充電した場合であっても、金属リチウムが析出してしまうことを抑制できる。

[0031] また、正極電極１６におけるＮＭＰの含有量Ｃ１と、負極電極１７におけるＮＭＰの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）は、例えば１以上であることが好ましい。このような構成により、充放電時の反応場は、正極電極１６に偏ることから、正極電極１６での抵抗の増加量が負極電極１７での抵抗の増加量よりも大きくなる。したがって、このような構成を採用した場合には、蓄電装置１０において金属リチウムが析出することをさらに抑制できる。

[0032] なお、正極電極１６におけるＮＭＰの含有量Ｃ１は、正極活物質層１６ｂの重量に対するＮＭＰの重量の比率を示し、負極電極１７におけるＮＭＰの含有量Ｃ２は、負極活物質層１７ｂ及び耐熱層１７ｄの重量に対するＮＭＰの重量の比率を示す。ＮＭＰの含有量は、試料からＮＭＰを溶媒（例えばジエチルカーボネートなど）で抽出するとともに、該抽出液をガスクロマトグラフィーで分析して算出した抽出液中のＮＭＰの重量Ｗ１と、試料の重量Ｗ

２との比（Ｗ１／Ｗ２）として算出できる。

[0033] 次に、本実施形態の効果について記載する。

（１）本実施形態によれば、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２の比を０．０５以上０．３以下とすることで、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電極１６，１７間の電位差が小さくなることを抑制できる。したがって、容量が低下することを抑制できる。

[0034] （２）本実施形態によれば、正極電極１６におけるＮＭＰの含有量Ｃ１と負極電極１７におけるＮＭＰの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）を１以上とすることで、正極電極１６における抵抗の増加量を負極電極１７における抵抗の増加量よりも大きくできる。したがって、金属リチウム基準で負極電位が０Ｖを下回らないときの電極１６，１７間の電位差が小さくなることを抑制できる。

[0035] （３）本実施形態によれば、リチウムイオン二次電池として、製造時や製造後において、容量が低下することを向上できる。

実施例

[0036] 以下、上記実施形態をさらに具体化した実施例について説明する。

［試験１］

＜試料の作製＞

（試料ａ１）

［正極電極の作製］

正極活物質として$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（比表面積Ｓ１＝０．１５$m^2$／ｇ）と、導電助剤として鱗片状黒鉛と、バインダとしてＰＶＤＦと、溶媒としてＮＭＰとを混練し、ペースト状である正極用の合剤を得た。続けて、厚さ１５μｍのアルミニウム箔に対して正極用の合剤を塗布し、さらに乾燥及びプレスして正極活物質層を形成した後にシート状に切り出して正極電極を得た。なお、正極用の合剤の固形分比率は、次のとおりである。

[0037] 正極活物質：導電助剤：ＰＶＤＦ＝９４：３：３

また、正極活物質層の密度は３．１３ｇ／cm^3、空隙率は２０％である。

［負極電極の作製］

負極活物質として黒鉛（比表面積Ｓ２＝４．４２ｍ^2／ｇ）と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、バインダとしてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、溶媒として水とを混練し、ペースト状である負極用の合剤を得た。続けて、厚さ１０μｍの銅箔に対して負極用の合剤を塗布し、さらに乾燥及びプレスして負極活物質層を形成した。なお、負極用の合剤の固形分比率は、次のとおりである。

[0038] 負極活物質：増粘剤：バインダ＝９８：１：１

また、負極活物質層の密度は１．４０ｇ／ｃｍ^3、空隙率は３５％である。

次に、絶縁性粒子として酸化アルミニウムと、バインダとしてＰＶＤＦと、溶媒としてＮＭＰとを混練してペースト状の合剤を得るとともに、該合剤を負極活物質層の表面に塗布し、さらに乾燥させて耐熱層を形成した。その後、シート状に切り出して負極電極を得た。

[0039] ［評価用セルの作製］

作製した正極電極と負極電極とについて、正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１（ｐｐｍ）と、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２（ｐｐｍ）との比（Ｃ１／Ｃ２）が１．１となるように乾燥させ、各電極におけるＮＭＰの含有量を調整した。なお、試料ａ１では、正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１（正極ＮＭＰ含有量Ｃ１）は９２ｐｐｍ、負極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２（負極ＮＭＰ含有量Ｃ２）は８６ｐｐｍであった。

[0040] 次に、正極電極と負極電極との間にセパレータを介在させた状態で基準（参照）電極を設置して評価用セルを作製し、これを正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０３である試料ａ１とした。基準電極としては、予め金属リチウム基準で３．４３Ｖの電位に調整したＬｉＦｅＰＯ$_4$を用いた。

[0041] （試料ａ２）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．２４ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極

に比表面積Ｓ２が４．４２ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０５である試料ａ２を作製した。なお、試料ａ２～ａ７では、正極活物質及び負極活物質の比表面積が試料ａ１と異なるものの、作製手順は試料ａ１と同様であるので詳細な説明を省略する。試料ａ２では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は９５ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は８６ｐｐｍであった。

[0042] （試料ａ３）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．５０ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極に比表面積Ｓ２が３．３８ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．１５である試料ａ３を作製した。試料ａ３では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は１１５ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は１０２ｐｐｍであった。

[0043] （試料ａ４）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．６９ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極に比表面積Ｓ２が２．８０ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．２５である試料ａ４を作製した。試料ａ４では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は１３７ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は１２５ｐｐｍであった。

[0044] （試料ａ５）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．６９ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極に比表面積Ｓ２が２．３ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．３である試料ａ５を作製した。試料ａ５では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は１３７ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は１２５ｐｐｍであった。

[0045] （試料ａ６）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．６９ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極に比表面積Ｓ２が２．１２ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．３３である

試料ａ６を作製した。試料ａ６では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は１３７ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は１２５ｐｐｍであった。

[0046] （試料ａ７）

正極電極に比表面積Ｓ１が０．６９ｍ^2／ｇの正極活物質を用い、負極電極に比表面積Ｓ２が１．７４ｍ^2／ｇの負極活物質を用い、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比（Ｓ１／Ｓ２）が０．４０である試料ａ７を作製した。試料ａ７では、正極ＮＭＰ含有量Ｃ１は１３７ｐｐｍ、負極ＮＭＰ含有量Ｃ２は１２５ｐｐｍであった。

[0047] ＜電位の測定（１）＞

作製した試料ａ１～ａ７について、２５℃の環境温度のもと、１Ｃの電流レートによる充電を行うとともに、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧を測定した。その結果を表１に示す。なお、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧（負極電位が０Ｖとなるセル電圧）が基準電圧Ｖａ（ここでは３．９３Ｖとした）以上である場合、合格判定とした。

[0048]

[表1]

試料	正極活物質 比表面積S1 (m^2/g)	負極活物質 比表面積S2 (m^2/g)	S1/S2	正極NMP 含有量C1 (ppm)	負極NMP 含有量C2 (ppm)	C1/C2	電極間電圧	判定
a1	0.15	4.42	0.03	92	86	1.1	3.93V以上	○
a2	0.24	4.42	0.05	95	86	1.1	3.93V以上	○
a3	0.50	3.38	0.15	115	102	1.1	3.93V以上	○
a4	0.69	2.8	0.25	137	125	1.1	3.93V以上	○
a5	0.69	2.3	0.3	137	125	1.1	3.93V以上	○
a6	0.69	2.12	0.33	137	125	1.1	3.85V	×
a7	0.69	1.74	0.40	137	125	1.1	3.83V	×

表１に示すように、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比が０．３以下である場合に、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧が基準電圧Ｖａ以上となる結果が得られた。

[0049] ＜電位の測定（２）＞

次に、合格判定となった試料ａ１～ａ５を６０℃の環境下で１００日にわたって保存してエイジングを行ったのち、「電位の測定（１）」と同様にして、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧を測定した。その結果を表２に示す。

[0050]

[表2]

試料	正極活物質 比表面積S1 (m^2/g)	負極活物質 比表面積S2 (m^2/g)	S1/S2	正極NMP 含有量C1 (ppm)	負極NMP 含有量C2 (ppm)	C1/C2	電極間電圧	判定
a1	0.15	4.42	0.03	92	86	1.1	3.85V	×
a2	0.24	4.42	0.05	95	86	1.1	3.93V以上	○
a3	0.50	3.38	0.15	115	102	1.1	3.93V以上	○
a4	0.69	2.8	0.25	137	125	1.1	3.93V以上	○
a5	1.00	3.38	0.30	137	125	1.1	4.0V以上	◎

表２に示すように、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比が０．０５以上である場合に、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧が基準電圧Ｖａ以上となる結果が得られた。また、正極活物質の比表面積Ｓ１と負極活物質の比表面積Ｓ２との比が０．３である場合、即ち試料ａ５の場合に、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧が４．０Ｖ以上となる結果が得られた。この場合、過充電時にもＬｉ析出を防止できる。

［試験２］

＜試料の作製＞

（試料ｂ１）

［正極電極の作製］

正極活物質として$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（比表面積Ｓ１＝０．２４$m^2$／ｇ）と、導電助剤として鱗片状黒鉛と、バインダとしてＰＶＤＦと、溶媒としてＮＭＰとを混練し、ペースト状である正極用の合剤を得た。続けて、厚さ１５μｍのアルミニウム箔に対して正極用の合剤を塗布し、さらに乾燥及びプレスして正極活物質層を形成した後にシート状に切り出して正極電極を得た。

[0051] ［負極電極の作製］

負極活物質として黒鉛（比表面積Ｓ２＝４．４２m^2／ｇ）と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、バインダとしてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、溶媒として水とを混練し、ペースト状である負極用の合剤を得た。続けて、厚さ１０μｍの銅箔に対して負極用の合剤を塗布し、さらに乾燥及びプレスして負極活物質層を形成した。

[0052] 次に、絶縁性粒子として酸化アルミニウムと、バインダとしてＰＶＤＦと、溶媒としてＮＭＰとを混練してペースト状の合剤を得るとともに、該合剤を負極活物質層の表面に塗布し、さらに乾燥させて耐熱層を形成した。その後、シート状に切り出して負極電極を得た。

[0053] ［評価用セルの作製］

正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１が１４６ｐｐｍに、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２が５８ｐｐｍとなるように各電極を乾燥させ、ＮＭＰの含有量Ｃ１，Ｃ２の比（Ｃ１／Ｃ２）が２．５となるように調整した。そして、作製した正極電極と負極電極との間にセパレータを介在させた状態で基準（参照）電極を設置して評価用セルを作製した。基準電極としては、予め金属リチウム基準で３．４３Ｖの電位に調整したＬｉＦｅＰＯ$_4$を用いた。その後、６０℃の環境下で１００日にわたって保存してエイジングし、試料ｂ１とした。

[0054] （試料ｂ２）

正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１が９５ｐｐｍに、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２が８６ｐｐｍとなるように各電極を乾燥させ、ＮＭＰの含有量Ｃ１，Ｃ２の比（Ｃ１／Ｃ２）が１．１となるように調整し、試料ｂ２を作製した。なお、試料ｂ２～ｂ４では、含有量Ｃ１，Ｃ２の比（Ｃ１／Ｃ２）が試料ｂ１と異なるものの、作製手順は試料ｂ１と同様であるので詳細な説明を省略する。

[0055] （試料ｂ３）

正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１が６７ｐｐｍに、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２が１６７ｐｐｍとなるように各電極を乾燥させ、ＮＭＰの含有量Ｃ１，Ｃ２の比（Ｃ１／Ｃ２）が０．４となるように調整し、試料ｂ３を作製した。

[0056] （試料ｂ４）

正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１が５２ｐｐｍに、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２が２６０ｐｐｍとなるように各電極を乾燥させ、ＮＭＰの含有量Ｃ１，Ｃ２の比（Ｃ１／Ｃ２）が０．２となるように調整し、試料ｂ４を作製した。

[0057] ＜電位の測定＞

作製した試料ｂ１～ｂ４について、２５℃の環境温度のもと、１Ｃの電流レートによる充電を行うとともに、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下

回るときの電極間電圧を測定した。その結果を表３に示す。なお、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧が基準電圧Ｖａ（ここでは３．９３Ｖとした）以上である場合、合格判定とした。

[0058]

[表3]

試料	正極活物質 比表面積S1 (m^2/g)	負極活物質 比表面積S2 (m^2/g)	S1/S2	正極NMP 含有量C1 (ppm)	負極NMP 含有量C2 (ppm)	C1/C2	電極間電圧	判定
b1	0.24	4.42	0.05	146	58	2.5	3.93V以上	○
b2	0.24	4.42	0.05	95	86	1.1	3.93V以上	○
b3	0.24	4.42	0.05	67	167	0.4	3.88V	×
b4	0.24	4.42	0.05	52	260	0.2	3.83V	×

表３に示すように、正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１と、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）が１．１以上である場合に、負極電位が金属リチウム基準で０Ｖを下回るときの電極間電圧が基準電圧Ｖａ以上となる結果が得られた。また、表３に示す結果から、正極活物質層におけるＮＭＰの含有量Ｃ１と、負極活物質層及び耐熱層におけるＮＭＰの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）が１以上である場合に好ましいことがわかる。

[0059] 実施形態は前記に限定されるものではなく、例えば、次のように具体化してもよい。

負極電極１７が負極活物質層１７ｂの表面を覆う耐熱層１７ｄを有する構成に代えて、例えば、セパレータ１８の負極活物質層１７ｂと対向する表面に耐熱層を設けたり、シート状の耐熱材を負極電極１７とセパレータ１８との間に設けたりしてもよい。

[0060] シート状の耐熱材を、負極電極１７とセパレータ１８との間、及び正極電極１６とセパレータ１８との間にそれぞれ設けてもよい。

符号の説明

[0061] １０…蓄電装置、１１…ケース、１２…電極組立体、１６…正極電極、１６ａ…正極金属箔（金属箔）、１６ｂ…正極活物質層、１７…負極電極、１７ａ…負極金属箔（金属箔）、１７ｂ…負極活物質層、２０…正極端子（電極端子）、２２…負極端子（電極端子）。

請求の範囲

[請求項1] 正極電極と負極電極とが相互に絶縁された状態で層状に重なっている電極組立体と、

前記電極組立体を収容しているケースと、

前記ケースの外部に突出し、且つ前記電極組立体と電気的に接続されている電極端子と、を備え、

前記正極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている正極活物質層とを有し、前記正極活物質層には正極活物質を含んでおり、

前記負極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている負極活物質層とを有しており、前記負極活物質層には負極活物質を含んでおり、

前記正極活物質の比表面積Ｓ１と前記負極活物質の比表面積Ｓ２の比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０５以上０．３以下である蓄電装置。

[請求項2] 前記正極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ１と、前記負極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）が１以上である請求項１に記載の蓄電装置。

[請求項3] 前記蓄電装置はリチウムイオン二次電池である請求項１又は請求項２に記載の蓄電装置。

[請求項4] 前記正極活物質はニッケルを含み、前記負極活物質は炭素材料である請求項１～請求項３のうちいずれか一項に記載の蓄電装置。

[請求項5] 前記比表面積Ｓ１及び前記比表面積Ｓ２はＢＥＴ比表面積である請求項１～請求項４のうちいずれか一項に記載の蓄電装置。

補正された請求の範囲
[2016年4月5日(05.04.2016)国際事務局受理]

[請求項1]（補正後）正極電極と負極電極とが相互に絶縁された状態で層状に重なっている電極組立体と、

前記電極組立体を収容しているケースと、

前記ケースの外部に突出し、且つ前記電極組立体と電気的に接続されている電極端子と、を備え、

前記正極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている正極活物質層とを有し、前記正極活物質層には正極活物質を含んでおり、

前記負極電極は、金属箔と、該金属箔の少なくとも一部を覆っている負極活物質層とを有しており、前記負極活物質層には負極活物質を含んでおり、

前記正極活物質の比表面積Ｓ１と前記負極活物質の比表面積Ｓ２の比（Ｓ１／Ｓ２）が０．０５以上０．３以下であり、

前記正極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ１と、前記負極電極におけるＮ－メチル－２－ピロリドンの含有量Ｃ２との比（Ｃ１／Ｃ２）が１以上である蓄電装置。

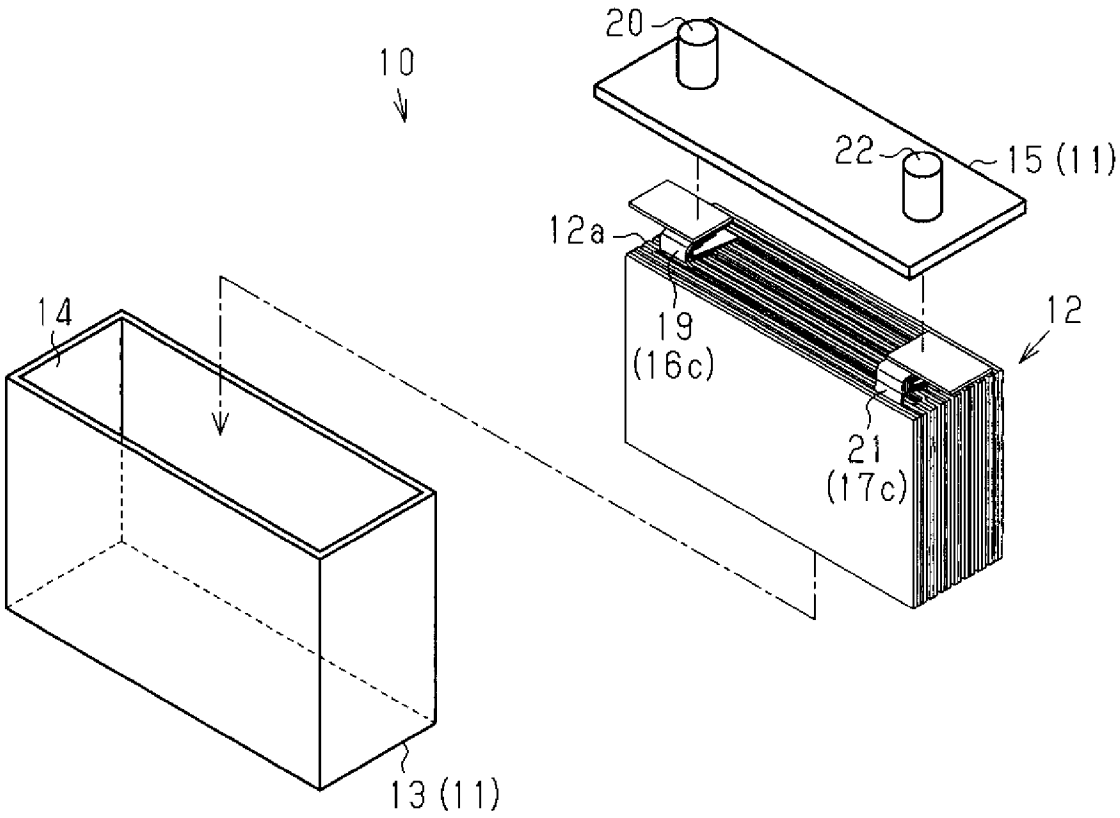
[請求項2]（削除）

[請求項3]（補正後）前記蓄電装置はリチウムイオン二次電池である請求項１に記載の蓄電装置。

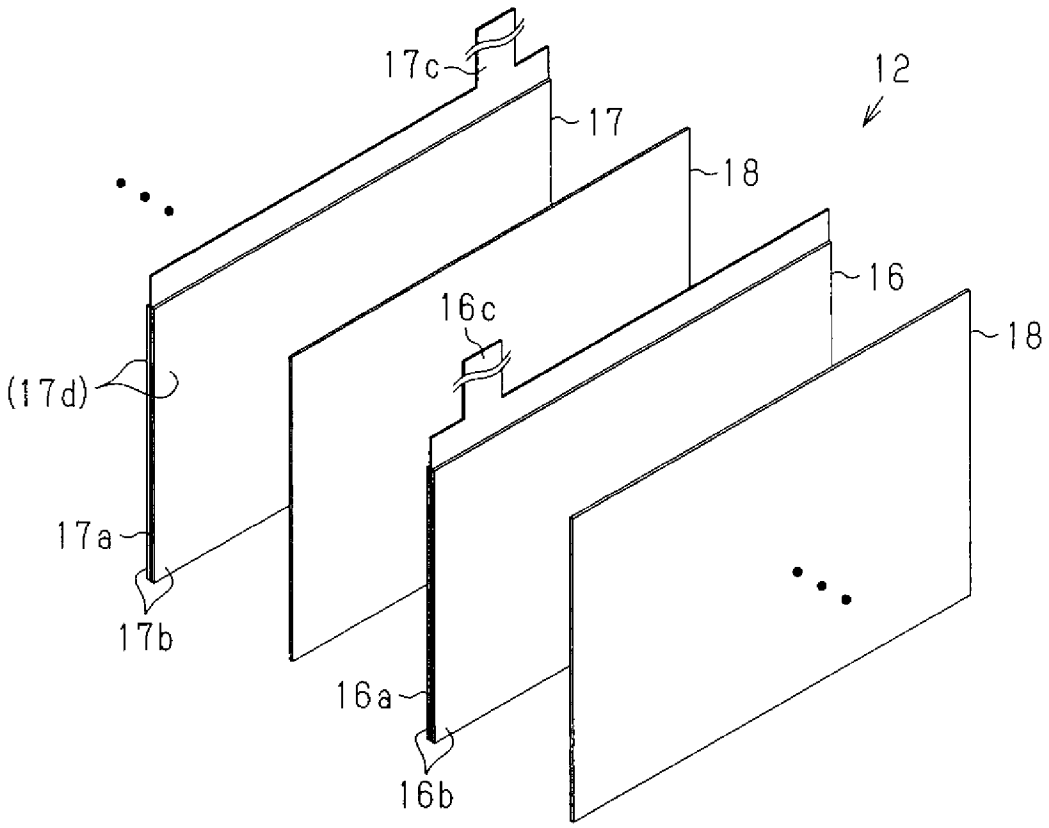
[請求項4]（補正後）前記正極活物質はニッケルを含み、前記負極活物質は炭素材料である請求項１又は３に記載の蓄電装置。

[請求項5]（補正後）前記比表面積Ｓ１及び前記比表面積Ｓ２はＢＥＴ比表面積である請求項１、３又は４に記載の蓄電装置。

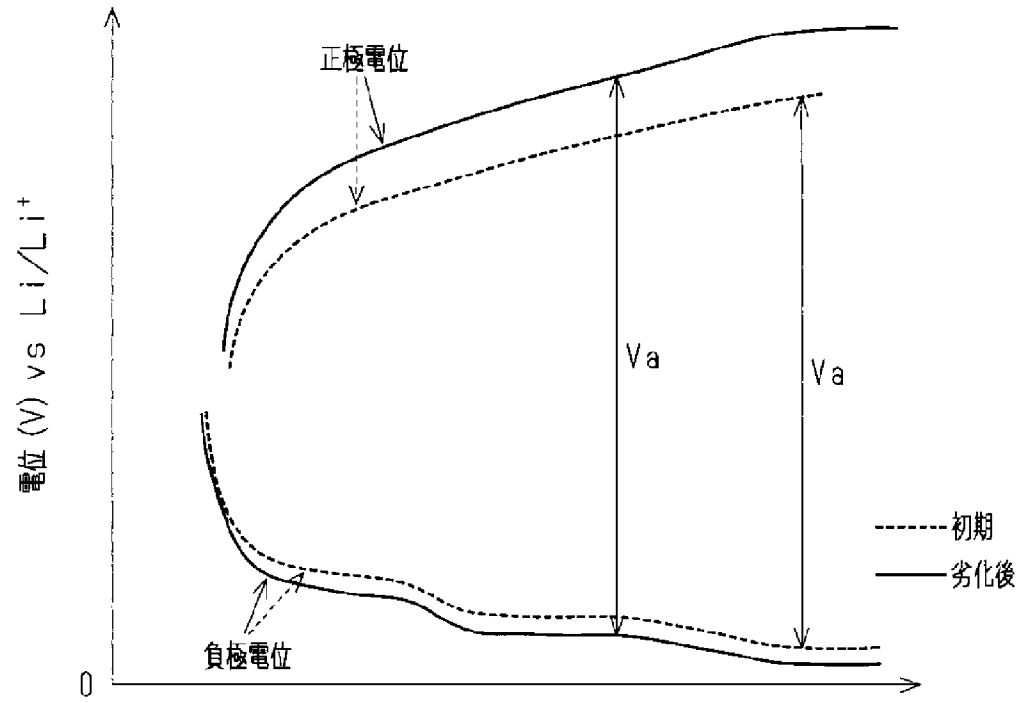
[図1]


10
20
22
15 (11)
12a
14
19
(16c)
12
21
(17c)
13 (11)

[図2]


17c
12
17
18
16
16c
18
(17d)
17a
17b
16a
16b

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0585(2010.01)i, *H01M10/0525*(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)
H01M10/0585, H01M10/0525

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-335319 A (Sony Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0023], [0026], [0034], [0046] to [0102] & US 2007/0292756 A1 paragraphs [0024] to [0126] & KR 10-2007-0120051 A & CN 101090163 A	1,3-5 2
Y A	JP 2002-203558 A (Sony Corp.), 19 July 2002 (19.07.2002), paragraphs [0064] to [0099] & US 2006/0093914 A1 paragraphs [0137] to [0162] & WO 2002/054512 A1 & EP 1347524 A1 & TW 533612 B & KR 10-2008-0100500 A & KR 10-0915795 B1	1,3-5 2

☒ 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
02 February 2016 (02.02.16)	16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-42525 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0016] to [0086] (Family: none)	1,3,4 2,5
Y A	WO 2001/91211 A1 (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 29 November 2001 (29.11.2001), page 25, lines 22 to 26; page 34, line 13 to page 36, line 2; page 45, line 12 to page 46, line 21 & US 2003/0165739 A1 paragraphs [0057], [0183] to [0192], [0238] to [0246] & CN 1430796 A	1,3,5 2,4
Y	JP 2011-222128 A (Sharp Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), paragraphs [0069] to [0071]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1,3-5
Y	JP 2007-335814 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0061] to [0066]; fig. 3, 4 (Family: none)	1,3-5
A	JP 2006-269321 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), entire text (Family: none)	2
A	JP 2013-65409 A (Toyota Motor Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), entire text (Family: none)	2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２０９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0585(2010.01)i, H01M10/0525(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.　H01M10/0585, H01M10/0525

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2007-335319 A（ソニー株式会社）2007.12.27, 段落００２３、００２６、００３４、００４６－０１０２ & US 2007/0292756 A1, 段落 0024-0126, & KR 10-2007-0120051 A & CN 101090163 A	1, 3-5 2
Y A	JP 2002-203558 A（ソニー株式会社）2002.07.19, 段落００６４－００９９ & US 2006/0093914 A1, 段落 0137-0162, & WO 2002/054512 A1 & EP 1347524 A1 & TW 533612 B & KR 10-2008-0100500 A & KR 10-0915795 B1	1, 3-5 2

☑　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 ０２．０２．２０１６	国際調査報告の発送日 １６．０２．２０１６
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　３５５９ 瀧　恭子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２０９７

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
Y A	JP 2007-42525 A（日立ビークルエナジー株式会社）2007.02.15，段落００１６－００８６（ファミリーなし）	1,3,4 2,5
Y A	WO 2001/91211 A1（三菱電線工業株式会社）2001.11.29，第２５頁第２２－２６行目、第３４頁第１３行目－第３６頁第２行目、第４５頁第１２行目－第４６頁第２１行目 & US 2003/0165739 A1,段落0057,0183-0192,0238-0246, & CN 1430796 A	1,3,5 2,4
Y	JP 2011-222128 A（シャープ株式会社）2011.11.04，段落００６９－００７１、図１－３（ファミリーなし）	1,3-5
Y	JP 2007-335814 A（本田技研工業株式会社）2007.12.27，段落００６１－００６６、図３、４（ファミリーなし）	1,3-5
A	JP 2006-269321 A（松下電器産業株式会社）2006.10.05，全文（ファミリーなし）	2
A	JP 2013-65409 A（トヨタ自動車株式会社）2013.04.11，全文（ファミリーなし）	2