

(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
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111077 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053058
- (22) 国際出願日: 2011年2月14日(14.02.2011)
- (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): 森田 昌宏 (MORITA, Masahiro) [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). 永井 裕喜 (NAGAI, Hiroki) [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). 川瀬 聡美 (KAWASE, Satomi) [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).

- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号 47K Tビル10階 特許業務法人 協働特許事務所 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

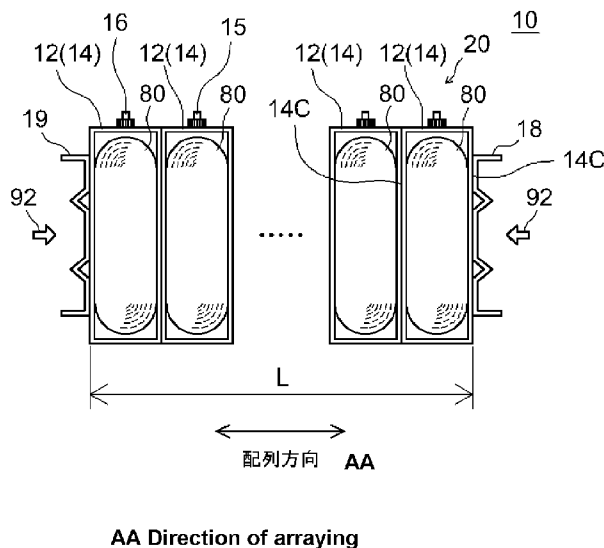
[続葉有]

(54) Title: SECONDARY CELL AND BATTERY ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 二次電池及び組電池

[図2]

FIG.2



(57) Abstract: This battery assembly (10) is configured by a plurality of chargeable/dischargeable single cells (12) being connected in series, and is provided with a plurality of the single cells (12), which are provided with: a flat-shaped electrode body (80) provided with a positive electrode and a negative electrode; and a vessel (14) that houses the electrode body (80) and an electrolyte. The plurality of single cells (12) are bound in a state of being arrayed in a manner so that the flat surfaces of the electrode bodies (80) are facing and a load is applied in the direction of arraying. In each bound single cell (12), the spring constant in the direction of arraying of the electrode body (80) is no greater than 10,000 kgf/mm.

(57) 要約: 本発明に係る組電池(10)は、複数の充放電可能な単電池(12)が直列に接続して構成された組電池(10)であって、正極および負極を備える扁平形状の電極体(80)と、該電極体(80)および電解質を収容する容器(14)とを備える単電池(12)を複数備えており、複数の単電池(12)

2)は、電極体(80)の扁平面が対向するように配列され且つ該配列方向に荷重が加えられた状態で拘束されており、拘束された各単電池(12)において、電極体(80)の配列方向に対するバネ定数が10000kgf/mm以下である。

WO 2012/111077 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 二次電池及び組電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池及び該二次電池が複数直列に接続して構成された組電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。なかでも、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。

[0003] この種のリチウム二次電池においては、充放電（すなわち充電状態（SOC）の変動）や温度変化等によって電極体内の極板（正極及び負極）に膨張・収縮が生じる。極板間の距離が増大すると、正極活物質層及び負極活物質層内の電子伝導性が低下するため、内部抵抗が上昇し、電池性能の低下が生じる。そのため、極板間の距離が増大しないように、該リチウム二次電池を複数積層した組電池においては、該組電池を構成する個々の単電池に圧力をかけておくことが望ましい。

[0004] 特許文献1に記載された電池モジュール（組電池）では、単電池の積層方向に配列された単電池群の最外側（両端）に一对のエンドプレートを設置し、この一对のエンドプレートが接近する方向に締め付け且つ固定することで、各単電池に面圧（荷重）を付与している。すなわち、従来の組電池では、配列された単電池群（以下、「単電池積層体」ともいう。）の長さが規定長さとなるように、各単電池を圧接させることで、各単電池に対して適正な面圧を付与するようになっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許出願公開第2007-048750号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、上記エンドプレートの締め付けによる拘束では、製造時には配列された単電池群（単電池積層体）の長さが規定長さとなるように各単電池を圧接させることで、各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する電極体）に対して適正な面圧を付与することができたとしても、長期間の使用等においては、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体の長さが増加し、各単電池に付与される面圧が変動するという問題があった。特に自動車等の車両に搭載される組電池（典型的には車両駆動源用組電池）は、温度変化が激しく且つ振動が発生する状態での使用が多いことから、拘束部材の劣化等が生じやすく、上記面圧の変動が起こりがちである。

[0007] 本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する電極体）にかかる面圧を安定に保持し得る組電池ならびに該組電池に搭載され得る電池を提供することである。

[0008] 本発明に係る組電池は、複数の充放電可能な単電池が直列に接続して構成された組電池である。この組電池は、正極および負極を備える扁平形状の電極体と、該電極体および電解質を収容する容器とを備える単電池を複数備えている。上記複数の単電池は、上記電極体の扁平面が対向するように配列され且つ該配列方向に荷重が加えられた状態で拘束されている。そして、上記拘束された各単電池において、上記電極体の上記配列方向に対するバネ定数が10000kgf/mm以下である。

[0009] なお、本明細書において「電極体のバネ定数」とは、電極体に荷重を加えたときの、荷重を変位で割った比例定数であり、具体的には、電極体の扁平面に荷重P（kgf：1kgf＝約9.8N）を加えて圧縮（典型的には弾性変形）させたときの変位Xを読み取り、下記の式（1）より求めることができる。

$$\text{バネ定数 } k \text{ (kgf/mm)} = P \text{ (kgf)} / X \text{ (mm)} \quad (1)$$

- [0010] また、本明細書において「単電池」とは、組電池を構成するために相互に直列接続され得る個々の蓄電素子を指す用語であり、特に限定しない限り種々の組成の電池、キャパシタを包含する。また、「二次電池」とは、繰り返し充電可能な電池一般をいい、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等のいわゆる蓄電池を包含する。リチウムイオン二次電池を構成する蓄電素子は、ここでいう「単電池」に包含される典型例であり、そのような単電池を複数備えて成るリチウムイオン二次電池モジュールは、ここで開示される「組電池」の典型例である。
- [0011] 本発明の構成では、複数の単電池が電極体の扁平面が対向するように配列され且つ該配列方向に荷重が加えられた状態で拘束された組電池において、電極体の配列方向（荷重方向）に対するバネ定数が 10000 kg f/mm 以下（例えば $2000\text{ kg f/mm} \sim 10000\text{ kg f/mm}$ ）、特に好ましくは 6000 kg f/mm 以下（例えば $2000\text{ kg f/mm} \sim 6000\text{ kg f/mm}$ ）である。
- [0012] 上記条件を満足する電極体を備えた組電池は、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体の長さの変動するようなことがあっても、各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する捲回電極体）にかかる面圧を安定に保持することができる。したがって、長期間の使用時においても各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する捲回電極体）にかかる面圧を適正に保つことができ、電池性能（特に出力特性）を良好に維持することができる。
- [0013] 上記電極体の単電池配列方向（荷重方向）に対するバネ定数としては、概ね $2000\text{ kg f/mm} \sim 10000\text{ kg f/mm}$ が適当であり、好ましくは $2000\text{ kg f/mm} \sim 8000\text{ kg f/mm}$ であり、特に好ましくは $2000\text{ kg f/mm} \sim 6000\text{ kg f/mm}$ である。上記電極体のバネ定数が 10000 kg f/mm を超えるような組電池は、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体の長さに変化した際に、各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する電極体）にかかる面圧を安定に保持することがで

きないことがある。その一方で、電極体のバネ定数が 2000 kg f/mm を下回るような組電池は、製造が難しくなり、極板（正極、負極）および電極体の寸法安定性が低下することで耐久性が低下するため好ましくない。実際には、電極体の配列方向（荷重方向）に対するバネ定数が $5000\text{ kg f/mm} \sim 10000\text{ kg f/mm}$ であれば、十分に良好な性能が得られる。

[0014] ここに開示される組電池の好ましい一態様では、上記電極体は、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層が付与されてなる正極を備えており、上記正極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である。このような多孔度の範囲内であると、正極が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が上記好適範囲を満足する捲回電極体をより適切に得ることができる。

[0015] 好ましくは、上記正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、該二次粒子に形成された中空部とを有する。この構成によると、正極活物質層として最適な多孔度（例えば $30\% \sim 60\%$ 、より好ましくは $40\% \sim 60\%$ 、特に好ましくは $50\% \sim 60\%$ ）を有する正極活物質層をより容易に形成することができる。上記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物でもよい。また、上記正極活物質層は導電剤を有してもよい。この場合、上記正極活物質層中の導電剤の含有割合が $8\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましい。このような導電剤の含有割合の範囲内であると、正極が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が上記好適範囲を満足する捲回電極体をより適切に得ることができる。

[0016] ここに開示される組電池の好ましい一態様では、上記電極体は、負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層が付与されてなる負極を備えており、上記負極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である。このような多孔度の範囲内であると、負極が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が上記好適範囲を満足する捲回電極体をより適切に得ることができる。

[0017] ここに開示される組電池の好ましい一態様では、上記電極体は、長尺シート状の正極集電体に正極活物質層が付与されてなる正極と、長尺シート状の

負極集電体に負極活物質層が付与されてなる負極とがセパレータを介して捲回されてなる扁平形状の捲回電極体である。該捲回電極体を備えた単電池を複数配列し該配列方向に拘束してなる組電池は、面圧（拘束圧）の変動による性能劣化が生じやすいことから、本発明を適用することが特に有用である。

[0018] また、本発明によると、上記目的を実現する他の側面として、上記組電池に好適に搭載され得る二次電池が提供される。即ちここで開示される二次電池は、電池容器の外側から拘束荷重が加えられた扁平形状の電極体を備えた二次電池であって、上記電極体の上記荷重方向に対するバネ定数が 10000 kgf/mm 以下である。この構成によると、上記二次電池を複数配列し該配列方向に拘束してなる組電池において、各電池にかかる面圧を安定に保つことができる。

[0019] 好ましくは、上記電極体は、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層が付与されてなる正極を備えており、上記正極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である。上記正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、該二次粒子に形成された中空部とを有してもよい。また、上記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物でもよい。さらに、上記正極活物質層は導電剤を有しており、上記正極活物質層中の導電剤の含有割合が $8\text{ 質量}\%$ 以上でもよい。また好ましくは、上記電極体は、負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層が付与されてなる負極を備えており、上記負極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である。

[0020] ここで開示されるいずれかの組電池は、温度変化が激しく且つ振動が発生する状態で使用しても各単電池にかかる面圧を安定に保持できることから、車両に搭載される組電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、ここに開示される組電池を備える車両が提供される。特に、該組電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] 図 1 は、本発明の一実施形態に係る組電池の構成を模式的に示す斜視図である。

[図2] 図 2 は、本発明の一実施形態に係る組電池の構成を模式的に示す側面図である。

[図3] 図 3 は、電極体のバネ定数の測定方法を説明するための図である。

[図4] 図 4 は、変位 X と荷重 P との関係を示すグラフである。

[図5] 図 5 は、本発明の一実施形態に係る二次電池の構成を模式的に示す図である。

[図6] 図 6 は、本発明の一実施形態に係る捲回電極体の構成を模式的に示す図である。

[図7] 図 7 は、電極体バネ定数と -30°C 出力 / 25°C 出力との関係を示すグラフである。

[図8] 図 8 は、拘束変位と出力変化率との関係を示すグラフである。

[図9] 図 9 は、本発明の一実施形態に係る正極活物質の構成を模式的に示す図である。

[図10] 図 10 は、本発明の一実施形態に係る正極活物質の構成を模式的に示す図である。

[図11] 図 11 は、本発明の一実施形態に係る組電池を備えた車両（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

[0022] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば、組電池の構成要素たる単電池の構造）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、負極およびセパレータの構成および製法、単電池の拘束方法、車両への組電池搭載方法）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。

[0023] 本発明に係る組電池は、特に自動車等の車両に搭載される車両駆動用電源（モーター（電動機）用電源）として好適に使用し得る。従って、本発明は、図 11 に模式的に示すように、かかる組電池 10 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、電気自動車、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。

[0024] ここに開示される組電池は、単電池（典型的には、扁平形状の外形を有する単電池）を配列し該配列方向（積層方向）に拘束してなる組電池であればよく、単電池の種類は特に制限されない。ニッケル水素電池、電気二重層キャパシタ等が本発明の実施に好適な単電池として挙げられる。特に本発明の実施に好適な単電池はリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度で高出力を実現できる二次電池であるため、高性能な組電池、特に車両搭載用組電池（電池モジュール）を構築することができる。

特に限定することを意図したものではないが、以下、扁平形状のリチウムイオン二次電池を単電池とし、該単電池の複数個を直列に接続してなる組電池を例にして本発明を詳細に説明する。

[0025] 以下に示す実施形態に係る組電池の構成要素として用いられる単電池は、後述する捲回電極体 80 の構成を除いては、典型的な組電池に装備される単電池と同様であればよく、典型的には所定の電池構成材料（正負極それぞれの活物質、正負極それぞれの集電体、セパレータ等）を具備する捲回電極体と、該捲回電極体および適当な電解質を収容する容器とを備える。

[0026] 一例として図 1 及び図 2 に示すように、本実施形態に係る組電池 10 は、所定数（典型的には 10 個以上、好ましくは 10 ～ 100 個程度、より好ましくは 30 ～ 100 個程度、例えば 50 個）の同形状の単電池 12 を備える。単電池 12 は、後述する扁平形状の捲回電極体を収容し得る形状（本実施形態では扁平な箱形）の容器 14 を備える。

[0027] 容器 14 の上面には、捲回電極体 80 の正極と電氣的に接続する正極端子 15 および負極と電氣的に接続する負極端子 16 が設けられている。図示す

るように、隣接する単電池 12 間において一方の正極端子 15 と他方の負極端子 16 とが接続具 17 によって電氣的に接続される。このように各単電池 12 を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池 10 が構築される。なお、これら容器 14 には、容器内部で発生したガス抜きのための安全弁等が従来の単電池容器と同様に設けられ得る。かかる容器 14 の構成自体は本発明を特徴付けるものではないため、詳細な説明は省略する。容器 14 の材質は、従来の単電池で使用されるものと同じであればよく特に制限はない。組電池自体の軽量化の観点から、例えば薄い金属製或いは合成樹脂製の電池ケースが使用され得る。例えば、好ましくは表面に絶縁用樹脂コーティングが施されているような金属製容器、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂その他の合成樹脂製容器が好適である。本実施形態に係る容器 14 は例えばアルミニウム製である。

[0028] 図 1 および図 2 に示すように、同形状の複数の単電池 12 は、それぞれの正極端子 15 および負極端子 16 が交互に一定の間隔で配置されるように一つずつ反転させつつ容器 14 の幅広な面（即ち容器 14 内に收容される後述する捲回電極体 80 の扁平面に対応する面）14C が対向する方向に配列される。さらに、単電池配列方向（単電池積層方向）の両アウトサイドには、一对のエンドプレート 18、19 が配置されている。また、両エンドプレート 18、19 を架橋するように締め付け用の拘束バンド 21 が取り付けられる。

[0029] そして、このように配列された単電池群およびエンドプレート 18、19 の全体が、両エンドプレート 18、19 を架橋するように取り付けられた締め付け用の拘束バンド 21 によって、単電池の配列方向に規定の拘束圧 92 で拘束されている。より詳しくは、図 2 に示すように、拘束バンド 21 の端部をビス 22 によりエンドプレート 18 に締め付け且つ固定することによって、単電池 12 をその配列方向に所定の拘束圧（例えば容器側壁が受ける面圧が $5 \text{ kgf/cm}^2 \sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ 程度）が加わるように拘束することができる。かかる規定拘束圧で拘束された単電池積層体 20 の長さは規定

長さLとなる。すなわち、この組電池10では、配列された単電池群（単電池積層体）20の長さが規定長さLとなるように、各単電池12を圧接させることで、各単電池12（典型的には、主として該単電池12を構成する電極体80）に対して適正な面圧を付与している。

[0030] ここで、上記エンドプレート18、19の締め付けによる拘束では、製造時には配列された単電池群（単電池積層体）20の長さが規定長さLとなるように各単電池12を圧接させることで、各単電池12（典型的には、主として該単電池12を構成する電極体80）に対して適正な面圧を付与することができたとしても、長期間の使用等においては、拘束部材（エンドプレート18、19、拘束バンド21及びビス22等）の劣化等が原因となって単電池積層体20の長さが増減し、各単電池12（典型的には、主として該単電池12を構成する電極体80）に付与される面圧が変動することがあり得る。特に自動車等の車両に搭載される組電池（典型的には車両駆動電源用組電池）は、温度変化が激しく且つ振動が発生する状態での使用が多いことから、上記拘束部材の劣化等が生じやすく、上記面圧の変動が起こりがちである。

[0031] これに対し、本実施形態では、拘束部材により拘束された各単電池12において、捲回電極体80として、配列方向（荷重方向）に対するバネ定数が 10000 kg f/mm 以下であるものが用いられる。

[0032] 上記条件（バネ定数が 10000 kg f/mm 以下）を満足する捲回電極体80を備えた組電池10は、後述する試験例で示すように、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体20の長さが増減するようなことがあっても、各単電池12（典型的には、主として該単電池を構成する捲回電極体80）にかかる面圧を安定に保持することができる。したがって、長期間の使用時においても各単電池12にかかる面圧を適正に保つことができ、電池性能（特に出力特性）を良好に維持することができる。

[0033] ここで、捲回電極体80のバネ定数とは、捲回電極体80に荷重を加えたときの、荷重を変位で割った比例定数である。バネ定数の測定は、例えば図

3に示す圧縮試験機を用いて行うことができる。まず、捲回電極体80を容器14に收容し、該容器14の幅広な面14Cの両側に一对の平板90を当接する。そして、一对の平板90で容器14を両面方向から挟み込み、捲回電極体80の扁平面80Aに荷重を加えて圧縮する。このときの荷重の大きさPと変位Xとの関係は図4のように示される。

[0034] 図4中の曲線A、Bは、それぞれ異なる捲回電極体80についての上記荷重Pと変位Xとの関係を示したものであり、横軸が変位X（mm）、縦軸が荷重P（kgf）である。図4に示すように、捲回電極体80に加える荷重Pを大きくしていくと、捲回電極体80が厚み方向に圧縮変形する。このときの捲回電極体80に加えた荷重Pと変位Xとは凡そ比例しており、その傾きは概ね P/X で表わされる。この曲線の傾き P/X がバネ定数kに相当する。すなわち、バネ定数kは、下記の式（1）で表わされ、捲回電極体80に加えた荷重Pと、そのときの変位Xとから算出される。

$$\text{バネ定数 } k = P / X \quad (1)$$

[0035] ここで、図4中の曲線Aに係る捲回電極体は、曲線Bに係る捲回電極体よりも傾きが緩やかで、バネ定数が小さい。このようにバネ定数が小さい捲回電極体は、変位Xの増減（例えば $X_1 \rightarrow X_2$ ）に伴う荷重Pの変動が小さくなる（ $\Delta P_1 < \Delta P_2$ ）。そのため、該捲回電極体80を備えた組電池10において、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体20（図2）の長さが増えるようなことがあっても、該捲回電極体のバネ定数を小さくすることで、単電池積層体20（図2）の長さの変化に伴う拘束荷重の変動を抑制し、電池性能を良好に保つことができる。

[0036] 上記捲回電極体の配列方向（荷重方向）に対するバネ定数としては、概ね $2000 \text{ kgf/mm} \sim 10000 \text{ kgf/mm}$ が適当であり、好ましくは $2000 \text{ kgf/mm} \sim 8000 \text{ kgf/mm}$ であり、特に好ましくは $2000 \text{ kgf/mm} \sim 6000 \text{ kgf/mm}$ である。上記電極体のバネ定数が 10000 kgf/mm を超えるような組電池は、拘束部材の劣化等が原因となって単電池積層体20の長さが増えた際に、各単電池12（典型的に

は、主として該単電池 12 を構成する捲回電極体 80) にかかる面圧を安定に保持することができないことがある。その一方で、捲回電極体のバネ定数が 2000 kg f/mm を下回るような組電池は、製造が難しくなり、極板（正極、負極）および電極体の寸法安定性が低下することで耐久性が低下するため好ましくない。実際には、捲回電極体 80 の配列方向（荷重方向）92 に対するバネ定数が $5000 \text{ kg f/mm} \sim 10000 \text{ kg f/mm}$ であれば、十分に良好な性能が得られる。

[0037] 次に、本発明を特徴付ける各単電池 12 の容器 14 内に收容される電極体 80 の構成と当該電極体 80 及び単電池 12 の構築について、図 5 及び図 6 に示す模式図を参照しつつ説明する。図 5 は本実施形態に係る単電池（組電池 10 の構成要素として用いられる単電池）12 を模式的に示す図であり、図 6 は本発明の一実施形態に係る捲回電極体 80 を模式的に示す図である。

[0038] 図 5 に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池（組電池 10 の構成要素として用いられる単電池）12 は、金属製（樹脂製又はラミネートフィルム製も好適である。）の容器 14 を備える。この容器 14 は、上端が開放された扁平な直方体状の容器本体 14B と、その開口部を塞ぐ蓋体 14A とを備える。容器 14 の上面（すなわち蓋体 14A）には、捲回電極体 80 の正極 30 と電氣的に接続する正極端子 15 および該電極体の負極 50 と電氣的に接続する負極端子 16 が設けられている。容器 14 の内部には、例えば長尺シート状の正極（正極シート）30 および長尺シート状の負極（負極シート）50 を計二枚の長尺シート状セパレータ（セパレータシート）40 とともに積層して捲回し、次いで得られた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作製される扁平形状の捲回電極体 80 が收容される。

[0039] 捲回電極体 80 は、図 6 に示すように、シート状電極体 85 を捲回することによって形成されている。シート状電極体 85 は、捲回電極体 80 を組み立てる前段階における長尺状（帯状）のシート構造を有している。シート状電極体 85 は、典型的な捲回電極体と同様に正極シート 30 と負極シート 5

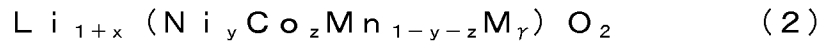
0を計2枚のセパレータシート40と共に積層して形成されている。

[0040] 正極シート30は、長尺シート状の箔状の正極集電体32の両面に正極活物質層34が付着されて形成されている。ただし、正極活物質層34はシート状電極体の幅方向の端辺に沿う一方の側縁には付着されず、正極集電体32を一定の幅にて露出させている。正極集電体32には、アルミニウム箔（本実施形態）その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。正極活物質層34は、正極活物質と、必要に応じて使用される他の正極活物質層形成成分（例えば導電材やバインダ等）とから構成されている。また、正極活物質層34は、正極集電体32上に、正極活物質層形成成分と溶媒とを含む塗料（正極活物質層形成用組成物）を塗布し、乾燥させ、必要に応じて圧延することによって形成されている。

[0041] 正極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、リチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）、リチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（ LiNiO_2 ）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）を主成分とする正極活物質が挙げられる。中でも、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）を主成分とする正極活物質（典型的には、実質的にリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からなる正極活物質）への適用が好ましい。

[0042] ここで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物とは、 Li 、 Ni 、 Co 及び Mn を構成金属元素とする酸化物のほか、 Li 、 Ni 、 Co 及び Mn 以外に他の少なくとも一種の金属元素（すなわち、 Li 、 Ni 、 Co 及び Mn 以外の遷移金属元素および／または典型金属元素）を含む酸化物をも包含する意味である。かかる金属元素は、例えば、 F 、 B 、 W 、 Mo 、 Cr 、 Ta 、 Nb 、 V 、 Zr 、 Ti および Y からなる群から選択される一種または二種以上の元素であり得る。リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト

酸化物、及びリチウムマンガン酸化物についても同様である。好ましくは、以下の式（２）で示す酸化物：



（ここでMは、F、B、W、Mo、Cr、Ta、Nb、V、Zr、TiおよびYからなる群から選択される一種または二種以上の元素である。 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.6$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.3$ である。）

であり得る。

[0043] このようなりチウム遷移金属酸化物（典型的には粒子状）としては、例えば、従来公知の方法で調製されるリチウム遷移金属酸化物粉末をそのまま使用することができる。例えば、平均粒径が凡そ $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子によって実質的に構成されたりチウム遷移金属酸化物粉末を正極活物質として好ましく用いることができる。

[0044] 導電材としては、例えば、カーボン粉末やカーボンファイバーなどのカーボン材料が例示される。このような導電材から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック）、グラファイト粉末、などのカーボン粉末を用いることができる。

[0045] また、バインダとしては、正極活物質層を形成するための塗料（正極活物質層形成用組成物）で使用する溶媒に溶解又は分散可溶なポリマーを用いることができる。例えば、水性溶媒を用いた塗料（正極活物質層形成用組成物）においては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）などのセルロース系ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）など）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系樹脂（例えば、酢酸ビニル共重合体やスチレンブタジエンゴム（SBR）など）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）などのゴム類；などの水溶性又は水分散性ポリマーを好ましく採用する

ことができる。また、非水溶媒を用いた塗料（正極活物質層形成用組成物）においては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などのポリマーを好ましく採用することができる。なお、上記で例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、上記組成物の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適例として、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が挙げられる。

[0046] 正極活物質層全体に占める正極活物質の質量割合は、凡そ50質量%以上（典型的には50～95質量%）であることが好ましく、通常は凡そ70～95質量%（例えば75～90質量%）であることがより好ましい。また、正極活物質層全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2～20質量%とすることができ、通常は凡そ5～15質量%とすることが好ましい。バインダを使用する組成では、正極活物質層全体に占めるバインダの割合を例えば凡そ1～10質量%とすることができ、通常は凡そ2～5質量%とすることが好ましい。

[0047] 負極シート50も正極シート30と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体52の両面に負極活物質層54が付着されて形成されている。ただし、負極活物質層54はシート状電極体の幅方向の端辺に沿う一方の側縁には付着されず、負極集電体52を一定の幅にて露出させている。負極集電体52には、銅箔（本実施形態）その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質層54は、負極活物質と、必要に応じて使用される他の負極活物質層形成成分（例えばバインダ等）とから構成されている。また、負極活物質層54は、負極集電体52上に、負極活物質層形成成分と溶媒とを含む塗料（負極活物質層形成用組成物）を塗布し、乾燥させ、必要に応じて圧延することによって形成されている。

[0048] 負極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。例えば、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

一ボン粒子）が挙げられる。より具体的には、いわゆる黒鉛質（グラファイト）、難黒鉛化炭素質（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質（ソフトカーボン）、これらを組み合わせた炭素材料を用いることができる。例えば、天然黒鉛のような黒鉛粒子を使用することができる。その他、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。負極活物質層には、正極活物質層に使われるのと同様のバインダや導電材を使用することができる。また、負極活物質層には、上記塗料（負極活物質層形成用組成物）の増粘剤として機能する各種のポリマーが混ぜられてもよい。

[0049] 特に限定するものではないが、負極活物質層全体に占める負極活物質の割合は凡そ80質量%以上（例えば80～99質量%）とすることができる。また、負極活物質層全体に占める負極活物質の割合は、凡そ90質量%以上（例えば90～99質量%、より好ましくは95～99質量%）であることが好ましい。バインダを使用する組成では、負極活物質層全体に占めるバインダの割合を、例えば、凡そ0.5～10質量%とすることができ、通常は凡そ1～5質量%とすることが好ましい。

[0050] 正極シート30と負極シート50とを隔てる部材であるセパレータシート40は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ40には、例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータや積層構造のセパレータを使用することができる。なお、電解質として固体電解質若しくはゲル状電解質を使用する場合には、セパレータが不要な場合（即ちこの場合には電解質自体がセパレータとして機能し得る。）があり得る。

[0051] 捲回電極体80を作製するに際しては、正極シート30と負極シート50とがセパレータシート40を介して積層される。このとき、正極シート30の正極活物質層非形成部分84と負極シート50の負極活物質層非形成部分86とがセパレータシート40の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート30と負極シート50とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方

向から押しつぶして拉げさせることによって扁平状の捲回電極体 80 が作製され得る。

[0052] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82 (即ち正極シート 30 の正極活物質層 34 と負極シート 50 の負極活物質層 54 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分) が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 30 および負極シート 50 の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分 (すなわち正極活物質層 34 の非形成部分) 84 および負極側はみ出し部分 (すなわち負極活物質層 54 の非形成部分) 86 には、正極リード端子 38 および負極リード端子 58 がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 15 および負極端子 16 とそれぞれ電氣的に接続される。

[0053] かかる構成の捲回電極体 80 をその扁平面が容器本体 14B の幅広面と対向するように容器本体 14B に收容し、その容器本体 14B 内に適当な非水電解液を配置 (注液) する。電解質は例えば LiPF_6 等のリチウム塩である。例えば、適当量 (例えば濃度 1M) の LiPF_6 等のリチウム塩をジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒 (例えば質量比 1 : 1) のような非水電解質 (非水電解液) に溶解して電解液として使用することができる。その後、容器本体 14B の開口部を蓋体 14A との溶接等により封止することにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 (組電池 10 の構成要素として用いられる単電池) 12 の構築が完成する。なお、容器本体 14B の封止プロセスや電解液の配置 (注液) プロセスは、従来の電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。そして、該電池のコンディショニング (初期充放電) を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってもよい。

[0054] ここで、上述の通りにして、捲回電極体 80 を備えたりチウム二次電池 12 が構築され得るが、本実施形態では、前述のとおり、捲回電極体 80 として、バネ定数が 10000 kgf/mm 以下であるものが用いられる。

[0055] 上記条件（バネ定数が 10000 kg f/mm 以下）を満足する捲回電極体80は、例えば、正極活物質層34の多孔度を適切に選択することにより実現され得る。すなわち、正極活物質層の多孔度を適切に選択することにより捲回電極体80のバネ定数を制御することができる。正極活物質層34の多孔度としては、概ね30%以上が適当であり、好ましくは40%以上であり、特に好ましくは50%以上である。このような多孔度の範囲内であると、正極シート30が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下を満たす捲回電極体80をより適切に形成することができる。

その一方で、単純に、正極活物質層34の多孔度を大きくするだけでは、正極活物質と導電材の粒子間の接触が少なくなり出力特性が低下することがあり、また正極活物質層の強度が不足することがある。伸縮性と機械的強度との兼ね合いからは、正極活物質層の多孔度は概ね30%～70%であり、好ましくは30%～65%であり、特に好ましくは30%～60%である。

[0056] ここに開示される好ましいバネ定数の条件を満たす捲回電極体80を実現する他の方法として、正極活物質層中の導電材の含有割合を適切に選択する方法が挙げられる。すなわち、正極活物質層中の導電材の含有割合を適切に選択することにより捲回電極体80のバネ定数を制御することができる。正極活物質層中の導電材の含有割合としては、概ね5質量%以上が適当であり、好ましくは6質量%以上であり、特に好ましくは8質量%以上である。このような所定の含有割合の範囲内であると、正極シート30が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下を満たす捲回電極体80をより適切に形成することができる。その一方で、導電材の含有割合が大きすぎると、正極活物質層中の単位面積当たりの活物質量が減少するため、所要のエネルギー密度が得られないことがある。伸縮性とエネルギー密度との兼ね合いからは、導電材の含有割合は概ね5質量%～20質量%が適当であり、好ましくは8質量%～15質量%である。

[0057] また、ここに開示される好ましいバネ定数の条件を満たす捲回電極体80

を実現する他の方法として、負極活物質層 54 の多孔度を適切に選択する方法が挙げられる。すなわち、負極活物質層 54 の多孔度を適切に選択することにより捲回電極体 80 のバネ定数を制御することができる。負極活物質層 54 の多孔度としては、概ね 30% 以上が適当であり、好ましくは 40% 以上であり、特に好ましくは 50% 以上である。このような多孔度の範囲内であると、負極シート 50 が柔らかく伸縮性に優れたものとなる。そのため、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下を満たす捲回電極体 80 をより適切に形成することができる。

その一方で、単純に、負極活物質層 54 の多孔度を大きくするだけでは、負極活物質層 54 の強度が不足することがある。伸縮性と機械的強度との兼ね合いからは、多孔度は概ね 70% 以下（例えば 30%～70%）であり、好ましくは 65% 以下（例えば 30%～65%）であり、特に好ましくは 60% 以下（例えば 30%～60%）である。

[0058] その他、捲回電極体 80 のバネ定数を適切な範囲に調整する方法として、捲回電極体 80 を形成するときの捲回条件を適切に選択する方法が挙げられる。例えば、捲回電極体 80 は、正極シート 30 と負極シート 50 と 2 枚のセパレータシート 40 とを引っ張りながら捲回することにより形成され得る。この場合、正極シート 30 と負極シート 50 と 2 枚のセパレータシート 40 とを捲回するときのテンションを選択することにより、捲回電極体のバネ定数を制御することができる。すなわち、正極シート 30 と負極シート 50 と 2 枚のセパレータシート 40 とを捲回するときのテンションを適切に選択することにより、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下を満たす捲回電極体 80 をより適切に形成することができる。上述したバネ定数を制御する方法は、それぞれ単独であるいは組み合わせて使用することができる。

[0059] なお、本明細書において多孔度とは、正極活物質層 34 や負極活物質層 54 における空孔の割合である。例えば、「正極活物質層 34 の多孔度」は、正極活物質層 34 の質量 W と、正極活物質層 34 の見かけの体積 V と、正極活物質層 34 の真密度 ρ （空孔を含まない実体積によって質量 W を割った値

）とから、 $(1 - W / \rho V) \times 100$ により把握することができる。また、水銀ポロシメーターを用いても多孔度を把握し得る。

[0060] ここに開示される技術によると、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下となるように調整された捲回電極体を有する二次電池を備えた組電池を製造する方法が提供され得る。

その製造方法は、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下となるように調整された捲回電極体を有する二次電池を構築すること；および、

上記二次電池を複数配列方向に配列し且つ該配列方向に拘束することによって組電池を構築すること；

を包含する。

ここで、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下となるように調整された捲回電極体は、該捲回電極体を構成する構成部材（正極活物質層及び負極活物質層の多孔度、導電材の含有割合等）及び／又は該捲回電極体を形成するときの形成条件（例えば正極シートと負極シートと2枚のセパレータシートとを捲回するときのテンション等の形成条件）を上記適切な範囲が実現されるように設定し、その設定された条件に沿って捲回電極体80を形成することにより得られる。

[0061] したがって、ここに開示される事項には、バネ定数が 10000 kg f/mm 以下となるように調整された捲回電極体を有する二次電池を製造する方法であって、該捲回電極体を構成する構成部材（正極活物質層及び負極活物質層の多孔度、導電材の含有割合等）及び／又は該捲回電極体を形成するときの形成条件（例えば正極シートと負極シートと2枚のセパレータシートとを捲回するときのテンション等の形成条件）を上記適切な範囲が実現されるように設定することと、その設定された条件に沿って捲回電極体を形成することと、その捲回電極体を用いてリチウム二次電池を構築することと、を包含する二次電池製造方法が含まれる。かかる方法により製造された二次電池は、組電池の構成要素（単電池）として好適に使用され得る。該組電池は、車両に搭載される組電池として適した性能（例えば長期間の使用時において

も性能劣化が少ないこと）を備え、特に温度変化に対する耐久性に優れたものであり得る。上記二次電池製造方法は、また、該二次電池が備える捲回電極体のバネ定数を所定の範囲（例えば、 $2000\text{ kg f/mm} \sim 10000\text{ kg f/mm}$ の範囲）に調節する方法としても把握され得る。

[0062] また、ここに開示される技術によると、捲回電極体のバネ定数を測定（算出）するという特徴を包含する二次電池製造方法が提供される。

この二次電池製造方法は、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捲回することにより捲回電極体を形成すること；

その捲回電極体のバネ定数を測定（算出）すること；および、

その測定したバネ定数に基づいて捲回電極体が良品であるか否か（例えば $2000\text{ kg f/mm} \sim 10000\text{ kg f/mm}$ の範囲に入るか否か）を判定し、その判定において良品とされた捲回電極体を用いて二次電池を構築すること；

を包含する。

かかる方法により製造された二次電池は、組電池の構成要素（単電池）として好適に使用され得る。上記二次電池製造方法は、また、該二次電池が備える捲回電極体のバネ定数を評価する方法としても把握され得る。

[0063] 以下、本発明を評価試験に基づいてさらに詳細に説明する。かかる評価試験では、正極活物質層及び負極活物質層の多孔度を変えることにより、バネ定数がそれぞれ異なる捲回電極体80を4種類作製した。

[0064] [試験例1：正極シート]

この評価試験では、正極活物質として、 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表わされる組成の活物質粒子を用いた。ただし、活物質粒子の生成処理を工夫し、活物質粒子の二次粒子において、中空形状にしたり、中実にしたりして、互いに構造が異なる正極活物質を用意した。実施例1、2では中空形状を、比較例1、2では中実粒子を使用した。ここでは、活物質粒子の二次粒子の平均粒径（ d_{50} ）は、 $3\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ とした。

[0065] 上記正極活物質としての $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粉末と、導電材とし

てのアセチレンブラック（ＡＢ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、これらの材料の質量比が８７：１０：３となるようにＮ－メチルー２－ピロリドン（ＮＭＰ）中で混合して、正極活物質層形成用組成物を調製した。この組成物を長尺シート状の厚み１５μｍのアルミニウム箔の両面に帯状に塗布して乾燥することにより、正極集電体３２の両面に正極活物質層３４が設けられた正極シート３０を作製した。正極活物質層形成用組成物の目付け量（塗布量）は、両面合わせて約１０ｍｇ／ｃｍ^２（固形分基準）となるように調節した。乾燥後、正極活物質層が所定の多孔度となるようにプレス（圧延）した。このようにして得られた正極活物質層の多孔度を表１に示す。実施例１，２では、活物質粒子に中空部が形成されているため、該中空部によって正極活物質層内の空孔が増え、正極活物質層の多孔度が３０％を超えた。

[0066] [試験例２：負極シート]

負極活物質としてのグラファイト粉末と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とを、これらの材料の質量比が９８：１：１となるように水に分散させて負極活物質層形成用組成物を調製した。この負極活物質層形成用組成物を長尺シート状の厚み１０μｍの銅箔（負極集電体５２）の両面に塗布し、負極集電体５２の両面に負極活物質層５４が設けられた負極シート５０を作製した。負極活物質層形成用組成物の目付け量（塗布量）は、両面合わせて約６ｍｇ／ｃｍ^２（固形分基準）となるように調節した。乾燥後、負極活物質層が所定の多孔度となるようにプレス（圧延）した。このようにして得られた負極活物質層の多孔度を表１に示す。実施例１，２では、負極活物質層の圧延率を下げることで、負極活物質層内の空孔が増え、負極活物質層の多孔度が３０％を超えた。

[0067] [試験例３：捲回電極体]

上記試験例１，２で得られた正極シート３０と負極シート５０とをセパレータシート４０を介して捲回し、該捲回した捲回電極体を側面方向から押し

潰すことによって扁平形状の捲回電極体 80 を作製した。セパレータシート 40 としては厚み $25\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレン製のものを使用した。

[0068] [試験例 4 : バネ定数の測定]

上記試験例 3 で得られた各例の捲回電極体 80 について、先に図 3 で示した方法で、バネ定数を測定した。圧縮試験機としては島津製作所社製の装置を使用し、最大荷重 $3000\ \text{kgf}$ 、負荷速度 $0.1\ \text{mm/sec}$ とした。このようにして求めた捲回電極体 80 のバネ定数を表 1 に示す。

[0069] [試験例 5 : リチウム二次電池]

上記試験例 3 で得られた各例の捲回電極体 80 を、非水電解液とともに箱型の電池容器 14 (即ち、サイズが $110\ \text{mm}$ (長辺部) $\times 15\ \text{mm}$ (短辺部) $\times 90\ \text{mm}$ (高さ) であり、厚みが全周にわたって $0.5\ \text{mm}$ であるアルミニウム製の角形ケース) に收容した。そして、電池容器 14 の開口部を気密に封口することによりリチウム二次電池 12 を組み立てた。非水電解液としてはエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とジメチルカーボネート (DMC) とを $3:4:3$ の体積比で含む混合溶媒に支持塩としての LiPF_6 を約 $1\ \text{mol/l}$ の濃度で含有させた非水電解液を使用した。その後、常法により初期充放電処理 (コンディショニング) を行った。なお、このリチウム二次電池 12 の定格容量は $5\ \text{Ah}$ である。

[0070] [試験例 6 : 組電池]

上記試験例 5 で得られた各例のリチウム二次電池 12 をそれぞれ 50 個ずつ用意し、それらを電極体の扁平面が対向するように配列し且つ配列方向に拘束することによって評価試験用の組電池 10 を構築した (図 1 及び図 2 参照)。その際、配列した電池群 (単電池積層体) 20 の両端にエンドプレート 18、19 を配置し、このエンドプレート 18、19 を締め付け且つ固定することで、各単電池の容器側壁に約 $10\ \text{kgf/cm}^2$ の拘束圧を付与した。このときのエンドプレート 18、19 間の間隔 (単電池積層体 20 の長さ) を規定長さ L とする。

[0071] [試験例 7 : 25℃出力測定]

上記試験例 6 で得られた各例の組電池の 25℃出力を測定した。25℃出力は、25℃の温度雰囲気中で、以下の手順によって求めた。

手順 1 : 1 C の定電流放電によって 3 V まで放電した。

手順 2 : 1 C の定電流充電によって 4.1 V まで充電した後、定電圧充電によって合計充電時間が 2 時間になるまで充電を行った。これにより定格容量の凡そ 50% の充電状態 (SOC 50%) とした。

手順 3 : SOC 50% の状態にて 5 分間休止した。

手順 4 : SOC 50% の状態から定ワットにて放電し、2 V に達するまでの放電時間を測定した。

手順 5 : 上記手順 4 における定ワットの条件を 5 ~ 60 W の範囲で変えて繰り返した。そして、各 W 条件にて測定された 2 V までの放電時間を横軸にとり、そのときの W を縦軸にとり、近似曲線から 10 秒時の W を算出した。これを 25℃出力とした。

[0072] [試験例 8 : -30℃出力測定]

上記試験例 6 で得られた各例の組電池の -30℃出力を測定した。そして、組電池の -30℃保存による出力低下を示す値として、-30℃出力 / 25℃出力の比の値を相対評価した。 -30℃出力は、以下の手順によって求めた。

手順 1 : 25℃の温度雰囲気中で 1 C の定電流放電によって 3 V まで放電した。

手順 2 : 25℃の温度雰囲気中で 1 C の定電流充電によって 4.1 V まで充電した後、定電圧充電によって合計充電時間が 2 時間になるまで充電を行った。これにより定格容量の凡そ 50% の充電状態 (SOC 50%) とした。

手順 3 : -30℃の温度雰囲気中で 5 時間保温した。

手順 4 : -30℃の温度雰囲気中で SOC 50% の状態から定ワットにて放電し、1.5 V に達するまでの放電時間を測定した。

手順 5 : 上記手順 4 における定ワットの条件を 5 ~ 60 W の範囲で変えて

繰り返した。そして、各W条件にて測定された1.5Vまでの放電時間を横軸にとり、そのときのWを縦軸にとり、近似曲線から10秒時のWを算出した。これを-30℃出力とした。

そして、各例の組電池の-30℃保存による出力低下を示す値として、-30℃出力/25℃出力の比率を相対評価した。ここで25℃出力は、上記試験例6により得られたものである。結果を表1及び図7に示す。図7は、電極体バネ定数と-30℃出力/25℃出力との関係を示すグラフであり、横軸が電極体バネ定数(kgf/mm)、縦軸が-30℃出力/25℃出力である。-30℃出力/25℃出力が大きいほど、-30℃保存による出力低下が少ないと云える。

[0073] 表1及び図7から明らかなように、電極体のバネ定数を14530kgf/mm及び20450kgf/mmとした比較例1, 2の組電池は、-30℃出力/25℃出力が著しく低かった。これは、温度変化による拘束部材の膨張収縮が原因となって単電池積層体の長さが変化し、各単電池に付与される面圧が変動したことによるものと推測される。これに対し、電極体のバネ定数を9850kgf/mm及び5020kgf/mmとした実施例1, 2の組電池は、上記温度変化に起因する面圧の変動が適切に抑制されたため、比較例1, 2に比べて、-30℃出力/25℃出力が大幅に向上した。この結果から、電極体のバネ定数を10000kgf/mm以下にすることによって、温度変化が繰り返されたときの電池性能の変化を抑制し得ることが確認できた。

[0074] [表1]

表1

	正極多孔度 (%)	負極多孔度 (%)	バネ定数 (kgf/mm)	-30℃出力 /25℃出力
実施例1	55	55	5020	0.215
実施例2	35	40	9850	0.213
比較例1	25	30	14530	0.199
比較例2	20	20	20450	0.181

[0075] [試験例 9 : 出力変化率]

上記試験例 6 で得られた各例の組電池 10 において、車両振動や温度変化等が原因となって起こり得るエンドプレート 18、19 間の間隔（単電池積層体 20 の長さ）の変動を想定して、該プレートの間隔を規定長さ L よりも短くした。このときのプレートの間隔（長さ）を d とする。そして、試験例 6 と同様の手順で 25℃出力を測定し、規定長さ L のときの 25℃出力「W1」と、任意の長さ d のときの 25℃出力「W2」とから、出力変化率＝ $[(W2 - W1) / W1] \times 100$ を算出した。ここで規定長さ L のときの 25℃出力は、上記試験例 6 により得られたものである。結果を表 2 及び図 8 に示す。図 8 は、長さ変位と出力変化率との関係を示すグラフであり、横軸が長さ変位、縦軸が出力変化率を示している。ここで上記長さ変位は、規定長さ L と任意の長さ d とから、 $[(L - d) / L] \times 100$ より求めた。

[0076] [表 2]

表 2

	バネ定数 (kgf/mm)	長さ変位 (%)	出力変化率 (%)	出力 (W)	抵抗
実施例 1	5020	0	0.00	316.6	3.158105
		1	0.38	317.8	3.146225
		2	0.01	316.6	3.158105
		3	-0.21	315.9	3.165201
		5	-0.56	314.8	3.176165
		7	-0.75	314.3	3.182165
実施例 2	9850	0	0.00	316.6	3.158105
		1	-0.02	316.6	3.158105
		2	-0.33	315.5	3.169201
		3	-1.11	313.1	3.194165
		4	-1.26	312.6	3.199153
比較例 1	14530	0	0.00	316.6	3.158105
		1	-0.26	315.8	3.166201
		2	-1.19	312.9	3.196165
比較例 2	20450	0	0.00	316.6	3.158105
		1	-0.35	315.5	3.169201
		2	-1.50	311.9	3.206153

[0077] 表 2 及び図 8 から明らかなように、電極体のバネ定数が小さいほど、エンドプレート間の間隔を規定長さ L から変化させたときの出力変化（低下）が抑制されていた。特にバネ定数を 5020 kgf/mm とした実施例 1 の組

電池は、長さ変位を7%まで大きくしても出力変化がほとんどなく、出力低下が効果的に抑制されていた。この結果から、電極体のバネ定数は10000 kgf/mm以下にすることが適当であり（実施例1, 2）、好ましくは8000 kgf/mm以下であり、特に好ましくは6000 kgf/mm以下である（実施例1）。なお、実施例1では、長さ変位が0%、1%、2%、3%、5%、7%の順に、各単電池に加わる拘束圧が、10 kgf/cm²、20 kgf/cm²、30 kgf/cm²、40 kgf/cm²、60 kgf/cm²、80 kgf/cm²と変動した。また、実施例2では、長さ変位が0%、1%、2%、3%、4%の順に、各単電池に加わる拘束圧が、10 kgf/cm²、30 kgf/cm²、50 kgf/cm²、70 kgf/cm²、90 kgf/cm²と変動した。また、比較例1では、長さ変位が0%、1%、2%の順に、各単電池に加わる拘束圧が、10 kgf/cm²、40 kgf/cm²、70 kgf/cm²と変動した。また、比較例2では、長さ変位が0%、1%、2%の順に、各単電池に加わる拘束圧が、10 kgf/cm²、50 kgf/cm²、90 kgf/cm²と変動した。この結果から、電極体のバネ定数が小さいほど、長さ変位に伴う拘束圧の変動が少ないことが確認できた。ここで供試した組電池の場合、電極体のバネ定数を10000 kgf/mm以下とし、かつ各単電池に加わる拘束圧を10 kgf/cm²~100 kgf/cm²（好ましくは10 kgf/cm²~80 kgf/cm²、特に好ましくは10 kgf/cm²~50 kgf/cm²）の範囲内に設定することが望ましい。

[0078] なお、上述したように、電極体のバネ定数を10000 kgf/mm以下にするには、正極活物質層34の多孔度を大きくすることが有効である。しかし、中実の粒子からなる正極活物質では、正極活物質層34の多孔度を大きくするのに限界がある。このため、正極活物質層34の多孔度を大きくするには、それに適した正極活物質の選定が重要になる。

[0079] そこで、本発明者は、正極活物質自体に空孔があり、正極活物質層34の多孔度を増大させる正極活物質を選択することを検討した。かかる正極活物

質としては、図示は省略するが、例えば、正極活物質の粒子をスプレードライ法によって造粒し、内部に微小な空孔を有する粒子構造としてもよい。このような正極活物質を用いることによっても、正極活物質層 34 の多孔度を増大させることができる。

[0080] 例えば、正極活物質は、図 9 に示すように、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子 66 が複数集合した二次粒子 64 で形成されていてもよい。この場合、例えば、二次粒子 64 に中空部 62 が形成された正極活物質 60a を用いてもよい。かかる正極活物質 60a によれば、二次粒子 64 に中空部 62 が形成されているため、当該中空部 62 によって正極活物質層 34 内の空孔が増えるので、正極活物質層 34 の多孔度を増大させることができる。また、図 9 に示す形態においては、望ましくは二次粒子 64 において一次粒子 66 間に図示されない程度の微細の細孔が多数形成されており、中空部 62 に電解液が浸み込みうるように構成するとよい。これにより、中空部 62 内部でも一次粒子 66 が活用されるので、電池の出力性能を向上させることができる。以下、かかる中空部 62 を有する正極活物質 60a の構造を適宜に「中空構造」という。

[0081] また、他の形態として、例えば、図 10 に示すように、正極活物質 60b は、さらに、中空部 62 と外部とを繋げるように、二次粒子 64 を貫通した貫通孔 68 を有していてもよい。以下、かかる貫通孔 68 を有する正極活物質 60b の構造を、適宜に「孔開き中空構造」という。

[0082] かかる正極活物質 60b によれば、貫通孔 68 を通して中空部 62 と外部とで電解液が行き来し易くなり、中空部 62 の電解液が適当に入れ替わる。このため、中空部 62 内で電解液が不足する液枯れが生じ難い。このため、中空部 62 内部で、正極活物質 60b の一次粒子 66 がより活発に活用され得る。このため、電池の出力特性をさらに向上させることができる。

[0083] この場合、貫通孔 68 の開口幅 k が平均 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であるとよい。これにより、中空部 62 の内部に、より確実に電解液が入り込み、上記の効果が得られ易くなる。また、貫通孔 68 の開口幅 k が平均 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下で

あるとよい。ここで、貫通孔 68 の開口幅 k とは、活物質粒子の外部から二次粒子を貫通して中空部 62 に至る経路の中で、最も貫通孔 68 が狭い部分における差渡し長さ（貫通孔 68 の内径）をいう。なお、中空部 62 に複数の貫通孔 68 がある場合には、複数の貫通孔 68 のうち、最も大きい開口幅 k を有する貫通孔 68 で評価するとよい。また、貫通孔 68 の開口幅 k は平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは平均 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは平均 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0084] また、貫通孔 68 の数は、正極活物質 60b の一粒子当たり平均 1～20 個程度でもよく、より好ましくは、平均 1～5 個程度でもよい。かかる構造の正極活物質 60b によると、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。なお、孔開き中空構造の正極活物質 60b の貫通孔 68 の数は、例えば、任意に選択した少なくとも 10 個以上の活物質粒子について一粒子当たりの貫通孔数を把握し、それらの算術平均値を求めるとよい。かかる孔開き中空構造の正極活物質 60b を製造する方法は、例えば、原料水酸化物生成工程、混合工程、焼成工程を含んでいるとよい。

[0085] ここで、原料水酸化物生成工程は、遷移金属化合物の水性溶液にアンモニウムイオンを供給して、遷移金属水酸化物の粒子を水性溶液から析出させる工程である。水性溶液は、リチウム遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素の少なくとも一つを含んでいるとよい。さらに、原料水酸化物生成工程は、 $\text{pH} 12$ 以上かつアンモニウムイオン濃度 25 g/L 以下で水性溶液から遷移金属水酸化物を析出させる核生成段階と、その析出した遷移金属水酸化物を $\text{pH} 12$ 未満かつアンモニウムイオン濃度 3 g/L 以上で成長させる粒子成長段階とを含んでいるとよい。

[0086] また、混合工程は、原料水酸化物生成工程で得られた遷移金属水酸化物の粒子とリチウム化合物とを混合して未焼成の混合物を調製する工程である。また、焼成工程は、混合工程で得られた混合物を焼成して活物質粒子を得る工程である。かかる製造方法によると、孔空き中空構造の正極活物質 60b を適切に製造することができる。

[0087] また、この場合、焼成工程は、最高焼成温度が $800^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ となるように行くとよい。このことによって、上記一次粒子を十分に焼結させることができるので、所望の平均硬度を有する活物質粒子が好適に製造され得る。この焼成工程は、例えば、中空部62および貫通孔68以外の部分では一次粒子の粒界に実質的に隙間が存在しない二次粒子が形成されるように行うことが好ましい。

[0088] また、焼成工程は、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T_1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下であって且つ第一焼成段階における焼成温度 T_1 よりも高い温度 T_2 で焼成する第二焼成段階とを含んでもよい。

[0089] ここに開示される活物質粒子製造方法の好ましい一態様では、焼成工程が、混合物を 700°C 以上 900°C 以下の温度 T_1 で焼成する第一焼成段階と、その第一焼成段階を経た結果物を 800°C 以上 1100°C 以下であって且つ第一焼成段階における焼成温度 T_1 よりも高い温度 T_2 で焼成する第二焼成段階とを含む。これら第一および第二の焼成段階を含む態様で上記混合物を焼成することにより、ここに開示される好ましい孔開き中空構造を有する活物質粒子が適切に製造され得る。また、例えば、焼成工程を適当に工夫することによって、同様の方法により、図9に示すような「中空構造」の正極活物質60aを得ることもできる。

[0090] また、正極活物質60のBET比表面積は、 $0.5\sim 1.9\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。このようなBET比表面積を満たす正極活物質60は、リチウム二次電池の正極に用いられて、より高い性能を安定して発揮する電池を与えるものであり得る。例えば、内部抵抗が低く（換言すれば、出力特性が良く）、且つ充放電サイクル（特に、ハイレートでの放電を含む充放電サイクル）によっても抵抗の上昇の少ないリチウム二次電池が構築され得る。

[0091] 上述した「中空構造」の正極活物質60aや「孔開き中空構造」の正極活物質60bは、BET比表面積が $0.5\sim 1.9\text{ m}^2/\text{g}$ である正極活物質60の好適な一形態となり得る。

- [0092] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、ニッケルを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。また、中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物であってもよい。
- [0093] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、例えば、平均粒径が凡そ $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 程度の範囲が好ましい。また、孔開き中空構造の正極活物質 60b の貫通孔 68 の平均開口サイズは、正極活物質 60b の平均粒径の $1/2$ 以下であることが好ましい。かかる正極活物質 60b は、上記平均開口サイズが適切な範囲にあるので、孔開き中空構造を有することによる電池性能向上効果（例えば、内部抵抗を低減する効果）を適切に発揮しつつ、所望の平均硬度を容易に確保することができる。したがって、良好な電池性能をより安定して発揮することができる。
- [0094] また、かかる中空構造の正極活物質 60a や孔開き中空構造の正極活物質 60b は、二次粒子 64 に中空部 62 が形成されているため、当該中空部 62 によって正極活物質層 34 内の空孔が増えるので、正極活物質層 34 の多孔度を増大させることができる。そのため、正極シートが伸縮しやすくなり、バネ定数が 10000kgf/mm 以下を満たす捲回電極体を容易に形成することができる。
- [0095] 以上、リチウム二次電池 12 の正極活物質層 34 に含まれる正極活物質として、適当な正極活物質の一例を挙げたが、本発明に係るリチウム二次電池 12 の正極活物質としては、上記に特に限定されない。また、正極活物質は、上記に限らず、一次粒子をスプレードライ法によって造粒し、内部に微小な空孔を有する多孔質の二次粒子を採用してもよい。
- [0096] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。
- [0097] なお、ここに開示されるいずれかの組電池 10 は、温度変化が激しく且つ振動が発生する状態で使用しても各単電池にかかる面圧を安定に保持できる

ことから、車両に搭載される組電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、図 11 に示すように、ここに開示されるいずれかの組電池 10 を備えた車両 1 が提供される。特に、該組電池 10 を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両 1（例えば自動車）が提供される。

[0098] また、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、50 A 以上（例えば 50 A ～ 250 A）、さらには 100 A 以上（例えば 100 A ～ 200 A）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定される二次電池を搭載した組電池；理論容量が 1 Ah 以上（さらには 3 Ah 以上）の大容量タイプであって 10 C 以上（例えば 10 C ～ 50 C）さらには 20 C 以上（例えば 20 C ～ 40 C）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定される二次電池を搭載した組電池；等が例示される。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の構成によれば、各単電池（典型的には、主として該単電池を構成する電極体）にかかる面圧を安定に保持し得る組電池ならびに該組電池に搭載され得る電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 複数の充放電可能な単電池が直列に接続して構成された組電池であって、
- 正極および負極を備える扁平形状の電極体と、該電極体および電解質を收容する容器とを備える単電池を複数備えており、
- 前記複数の単電池は、前記電極体の扁平面が対向するように配列され且つ該配列方向に荷重が加えられた状態で拘束されており、
- 前記拘束された各単電池において、前記電極体の前記配列方向に対するバネ定数が 10000 kg f/mm 以下である、組電池。
- [請求項2] 前記電極体は、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層が付与されてなる正極を備えており、
- 前記正極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である、請求項1に記載の組電池。
- [請求項3] 前記正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、該二次粒子に形成された中空部とを有する、請求項2に記載の組電池。
- [請求項4] 前記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である、請求項2または3に記載の組電池。
- [請求項5] 前記正極活物質層は導電剤を有しており、
- 前記正極活物質層中の導電剤の含有割合が $8 \text{ 質量}\%$ 以上である、請求項2～4の何れか一つに記載の組電池。
- [請求項6] 前記電極体は、負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層が付与されてなる負極を備えており、
- 前記負極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である、請求項1～5の何れか一つに記載の組電池。
- [請求項7] 前記電極体は、長尺シート状の正極集電体に正極活物質層が付与されてなる正極と、長尺シート状の負極集電体に負極活物質層が付与さ

れてなる負極とがセパレータを介して捲回されてなる扁平形状の捲回電極体である、請求項 1 ～ 6 の何れか一つに記載の組電池。

[請求項8] 電池容器の外側から拘束荷重が加えられた扁平形状の電極体を備えた二次電池であって、前記電極体の前記荷重方向に対するバネ定数が 10000 kg f/mm 以下である、二次電池。

[請求項9] 前記電極体は、正極集電体に正極活物質を含む正極活物質層が付与されてなる正極を備えており、

前記正極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である、請求項 8 に記載の二次電池。

[請求項10] 前記正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子と、該二次粒子に形成された中空部とを有する、請求項 9 に記載の二次電池。

[請求項11] 前記正極活物質は、ニッケル、コバルトおよびマンガンを構成元素として含む層状構造のリチウム遷移金属酸化物である、請求項 9 または 10 に記載の二次電池。

[請求項12] 前記正極活物質層は導電剤を有しており、

前記正極活物質層中の導電剤の含有割合が $8\text{ 質量}\%$ 以上である、請求項 9 ～ 11 の何れか一つに記載の二次電池。

[請求項13] 前記電極体は、負極集電体に負極活物質を含む負極活物質層が付与されてなる負極を備えており、

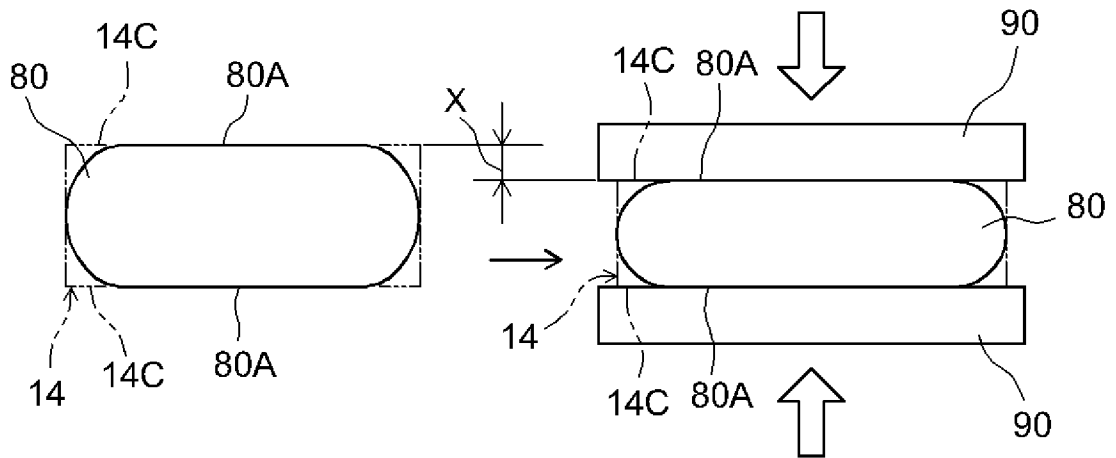
前記負極活物質層の多孔度が $30\% \sim 60\%$ である、請求項 8 ～ 12 の何れか一つに記載の二次電池。

[請求項14] 請求項 8 ～ 13 の何れか一つに記載の二次電池が複数直列に接続して構成された、組電池。

[請求項15] 請求項 1 ～ 7、14 の何れか一つに記載の組電池であって車両駆動用電源として用いられる、車両駆動用組電池。

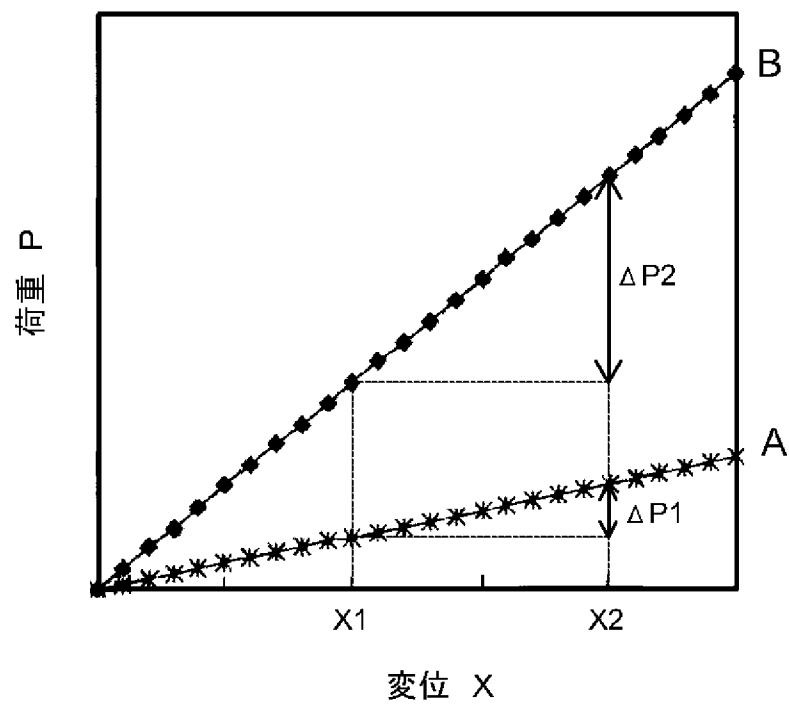
[図3]

FIG.3



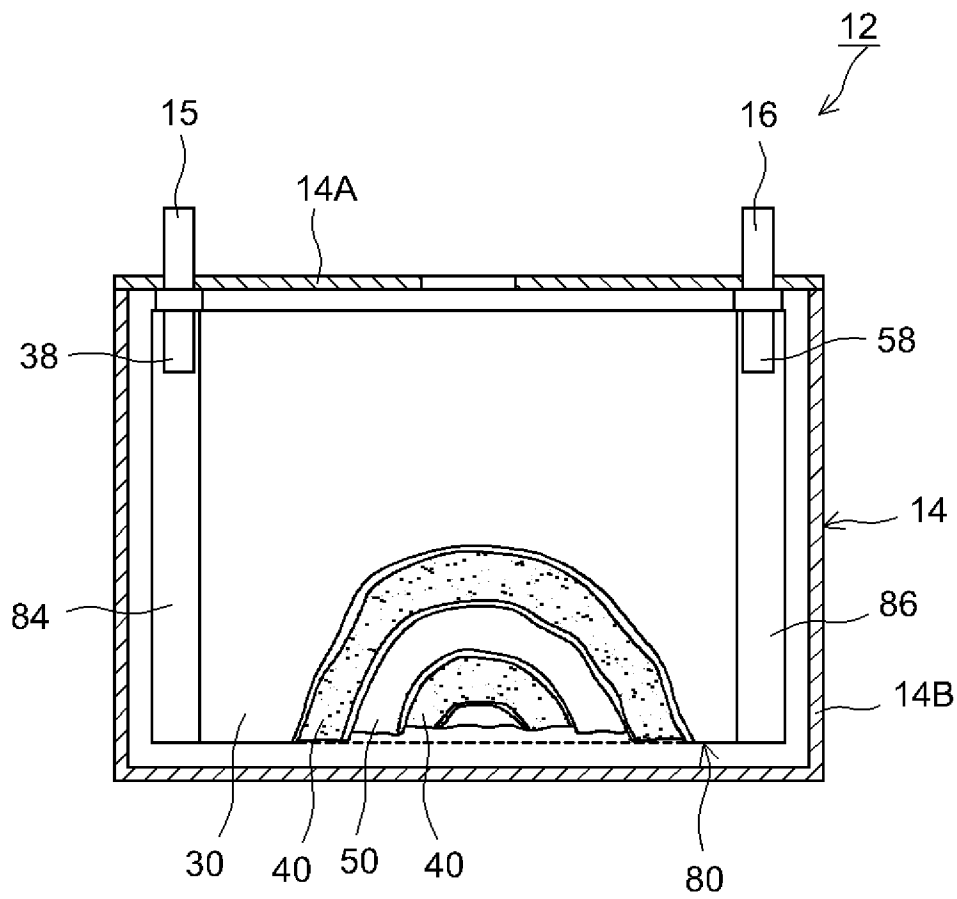
[図4]

FIG.4



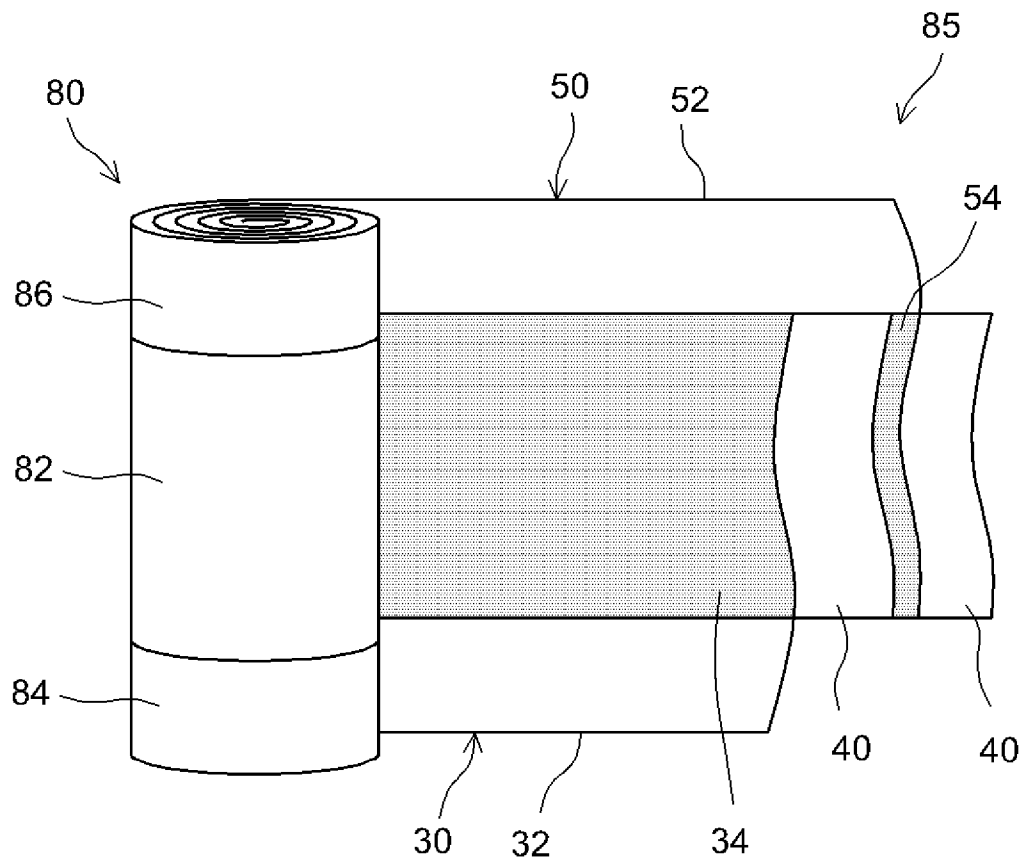
[図5]

FIG.5



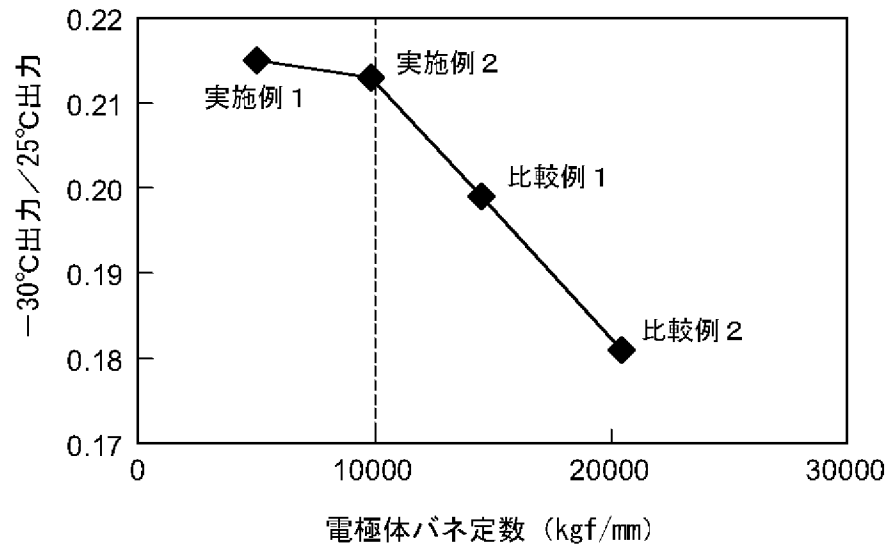
[図6]

FIG.6



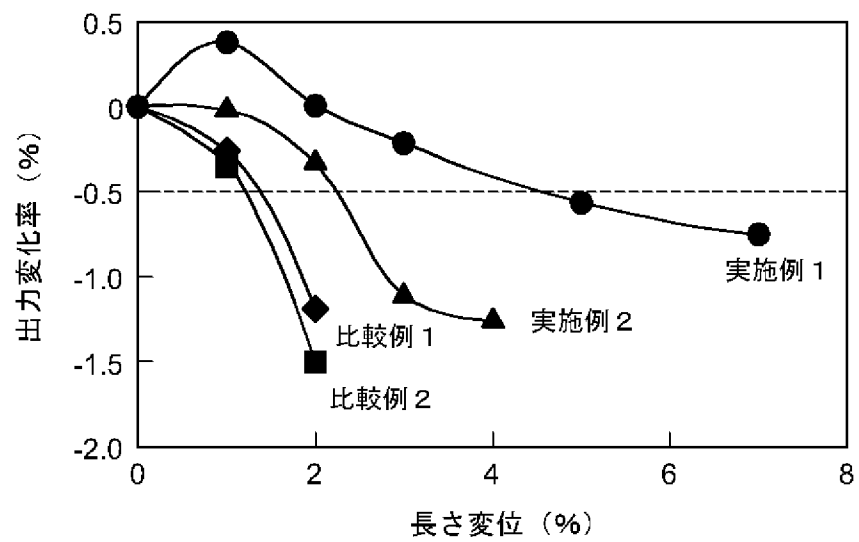
[図7]

FIG.7



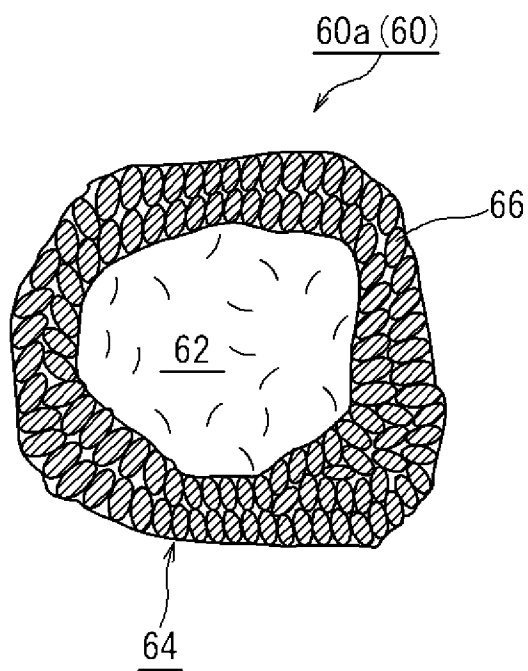
[図8]

FIG.8



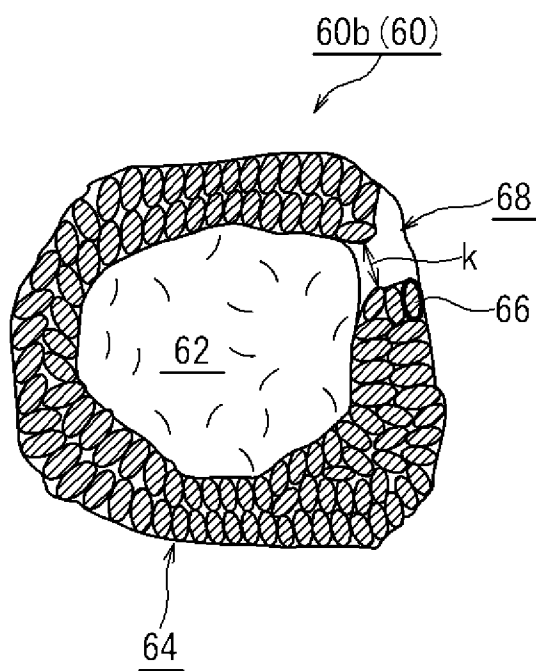
[図9]

FIG.9



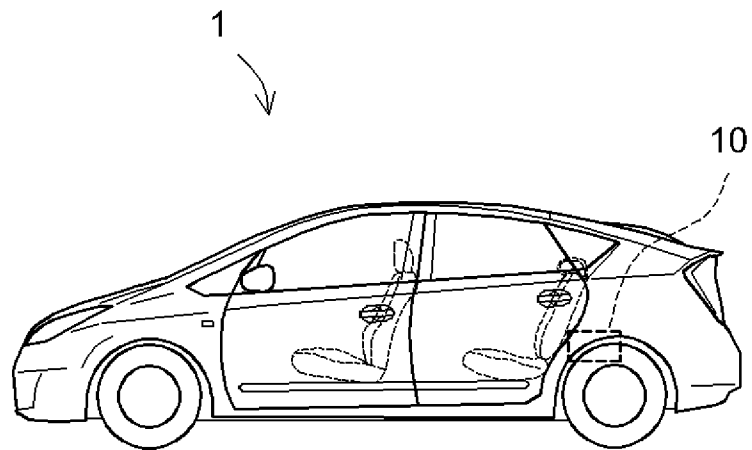
[図10]

FIG.10



[図11]

FIG.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505
(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/052
(2010.01)i, H01M10/0587(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)

H01M2/10, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/04,
H01M10/052, H01M10/0587

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2006-278184 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claim 1; paragraph [0008] (Family: none)	1, 7, 8, 14, 15 2-6, 9-13
Y A	JP 2007-200795 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1, 3 & US 2007/0190404 A1	2-6, 9-13 1, 7, 8, 14, 15
X Y	JP 2003-203630 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 18 July 2003 (18.07.2003), paragraphs [0028], [0034] (Family: none)	1-3, 6-10, 13-15 2-6, 9-13

☒ 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
20 April, 2011 (20.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053058

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 2010-267463 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), paragraph [0017] (Family: none)	4, 5, 11, 12 1-3, 6-10, 13-15
Y A	JP 2010-212086 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraph [0030] & US 2010/0233525 A & CN 101834308 A & KR 10-2010-0102059 A	4, 5, 11, 12 1-3, 6-10, 13-15
Y A	JP 2010-031214 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraph [0028] (Family: none)	5, 12 1-4, 6-11, 13-15
A	JP 2010-287530 A (Toyota Motor Corp.), 24 December 2010 (24.12.2010), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2010-15751 A (Toyota Motor Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text & WO 2010/001229 A1	1-15
A	JP 2010-92610 A (Toyota Motor Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M2/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0587(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 (I P C))

Int.Cl. H01M2/10, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/04, H01M10/052, H01M10/0587

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2006-278184 A (三洋電機株式会社) 2006. 10. 12, 【請求項 1】, 【0008】 (ファミリーなし)	1, 7, 8, 14, 15 2-6, 9-13
Y A	JP 2007-200795 A (松下電器産業株式会社) 2007. 08. 09, 【請求項 1】, 【請求項 3】 & US 2007/0190404 A1	2-6, 9-13 1, 7, 8, 14, 15
X Y	JP 2003-203630 A (日本電池株式会社) 2003. 07. 18, 【0028】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-3, 6-10, 13- 15 2-6, 9-13

☒ 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

2 0 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

岸 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

4 4 2 7

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 2010-267463 A (住友電気工業株式会社) 2010. 11. 25, 【0017】 (ファミリーなし)	4, 5, 11, 12 1-3, 6-10, 13-15
Y A	JP 2010-212086 A (三洋電機株式会社) 2010. 09. 24, 【0030】 & US 2010/0233525 A & CN 101834308 A & KR 10-2010-0102059 A	4, 5, 11, 12 1-3, 6-10, 13-15
Y A	JP 2010-031214 A (電気化学工業株式会社) 2010. 02. 12, 【0028】 (ファミリーなし)	5, 12 1-4, 6-11, 13-15
A	JP 2010-287530 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-15751 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 01. 21, 全文 & WO 2010/001229 A1	1-15
A	JP 2010-92610 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 04. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-15