

(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 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176272 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/JP2011/064075
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 20 日(20.06.2011)
- (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): 玉木 匠 (TAMAKI, Takumi) [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). 武田 和久 (TAKEDA, Kazuhisa) [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). 新開 竜一郎 (SHINKAI, Ryuichirou) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 竹中 弘枝 (TAKENAKA, Hiroe) [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). 若松 直樹

(WAKAMATSU, Naoki) [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). 坂本 真哉 (SAKAMOTO, Shinya) [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 2 〇 番 3 号 4 7 K T ビル 1 〇 階 特許業務法人てしま協働特許事務所 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,

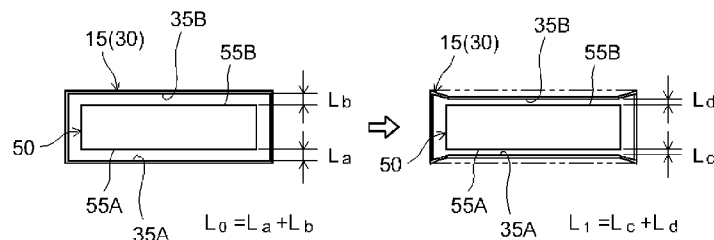
[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池の製造方法

[図5]

FIG.5



(57) Abstract: Provided is a production method for a secondary battery having excellent battery characteristics, as a result of determining the appropriate amount of non-aqueous electrolyte to be poured into a cell case from the tightness of cell case binding. This method determines the amount of non-aqueous electrolyte to be poured into a tightly-bound cell case based on: the amount of air space in a positive electrode mixed material layer; the swelling rate of the positive electrode mixed material layer; the amount of air space in a negative electrode mixed material layer; the swelling rate of the negative electrode mixed material layer; the amount of air space in a separator sheet; the total surface area of a surface where the positive electrode mixed material layer and the negative electrode mixed material layer face each other; and a standard electrolyte amount per unit area determined in accordance with the binding rate.

(57) 要約: セルケースの緊縛の程度から該セルケースに注入する非水電解液の適切な量を決定することにより電池特性に優れた二次電池の製造方法が提供される。本方法では、緊縛されたセルケースへの非水電解液の注入量を、正極合材層の空隙量、正極合材層の膨潤率、負極合材層の空隙量、負極合材層の膨潤率、セパレータシートの空隙量、正極合材層と負極合材層とが対向する面の総面積、及び緊縛率に応じて決定される単位面積当たりの基準電解液量に基づいて決定される。

WO 2012/176272 A1



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).

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：二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の製造方法に関する。詳しくは、扁平形状に捲回されてなる捲回電極体を備えた電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、例えば、電気を駆動源として利用する車両に搭載される電源、或いはパソコンや携帯端末その他の電気製品等に用いられる電源として重要性が高まっている。特に軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、車両搭載用高出力電源として好ましい。

この種のリチウムイオン二次電池の一つの典型的な構成では、正極シートと負極シートとをセパレータシートを介在させた状態で捲回してプレスすることにより得られた扁平形状の捲回電極体が非水電解液と共に角型の電池ケース（典型的には扁平形状の箱型ケース）に收容されている。

[0003] 非水電解液は二次電池の充放電時に電荷担体（典型的にはカチオン、例えばリチウムイオン）を伝導させる媒体であり、電池ケースに注入される非水電解液の量が適切でない場合には、各種電池特性を十分に発揮できない。非水電解液の量が適切量よりも少ない場合には充放電を繰り返し行うことにより電解液が枯渇（いわゆる液枯れ）してしまい電池抵抗が増大して出力が低下する虞がある。一方、非水電解液の量が適切量よりも多い場合には、捲回電極体の内部に含み切れず該電極体の外部に存在する余剰な非水電解液中にカチオンが流出してしまい出力が低下する虞がある。特にハイレート（例えば5 C以上の高出力）での使用（充放電）だと上記不具合が発生しやすい傾向にある。二次電池に注入する電解液量に関する技術文献として、特許文献1～5が挙げられる。例えば、特許文献1には、正負極の対向面積により電解液の注入量を決定しようとする技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2008-098107号公報
特許文献2：日本国特許出願公開2006-351249号公報
特許文献3：日本国特許出願公開2002-270225号公報
特許文献4：日本国特許出願公開2000-123872号公報
特許文献5：日本国特許出願公開平08-031458号公報

発明の概要

- [0005] ところで、二次電池の充放電を繰り返し行うことによって、電池ケースに収容された捲回電極体に変形が生じてしまい二次電池の出力が低下する虞があるため、電池ケースを緊縛して捲回電極体の変形を防止しようとする対策が講じられている。二次電池の製造の際に電池ケース内に非水電解液を注入して捲回電極体に該非水電解液を含浸させると、該電極体が膨潤（膨張）して体積が大きくなるため、電池ケースの緊縛の程度によって電極体内部に含浸される非水電解液の量、特に正極シートと負極シートとの間に存在する電解液の量が変化してしまう。このため、電池ケースに注入する非水電解液の量を決定する際には、電池ケースの緊縛の程度によって必要な電解液量がどのように変化するかを測定する必要がある。

そこで、本発明は、上述した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、セルケースの緊縛の程度から該セルケースに注入する非水電解液の適切な量を決定することにより電池特性、特にサイクル特性に優れた二次電池の製造方法を提供することである。

- [0006] 上記目的を実現すべく、本発明により、二次電池を製造する方法が提供される。即ちここで開示される二次電池の製造方法は、正極集電体上に正極合材層が形成された長尺な正極シートを用意すること、負極集電体上に負極合材層が形成された長尺な負極シートを用意すること、上記正極シートと上記負極シートとを長尺なセパレータシートを介在させた状態で捲回して押しつぶすことによって扁平形状の捲回電極体を形成すること、上記捲回電極体の

扁平面に対応する二つの幅広面を有する角型形状のセルケースに上記捲回電極体を收容すること、上記セルケースの対向する二つの幅広面が互いに接近するように（即ちセルケースの内部空間を挟んで対向する二つの幅広面と交差する方向（典型的には直交する方向）に）該セルケースの外方から該幅広面に荷重を加えて該セルケースを緊縛すること、上記緊縛されたセルケースに非水電解液を注入すること、を包含する。ここで、上記非水電解液の注入量 X [ml] は以下の式（１）：

$$X = (A_p \times B_p) + (A_n \times B_n) + C + (D \times E) \quad (1)$$

に基づいて決定されることを特徴とする。

ここで上記式（１）中、 A_p は、上記正極合材層の空隙量 [ml] である。

B_p は、非水電解液を上記正極合材層に含浸させる前の該正極合材層の厚みを T_{p0} とし、含浸させた後の該正極合材層の厚みを T_{p1} としたときに、 T_{p1}/T_{p0} によって定められる膨潤率である。

A_n は、上記負極合材層の空隙量 [ml] である。

B_n は、非水電解液を上記負極合材層に含浸させる前の該負極合材層の厚みを T_{n0} とし、含浸させた後の該負極合材層の厚みを T_{n1} としたときに、 T_{n1}/T_{n0} によって定められる膨潤率である。

C は、上記セパレータシートの空隙量 [ml] である。

D は、上記正極合材層と上記負極合材層とが対向する面の総面積 [cm^2] である。

E は、上記セルケースを緊縛する前の該セルケースの幅広面の内壁と上記捲回電極体の扁平面との距離を L_0 とし、上記セルケースを緊縛した後の該セルケースの幅広面の内壁と上記捲回電極体の扁平面との距離を L_1 としたときに、 $(L_0 - L_1)/L_0 \times 100$ によって定められる緊縛率 [%] に応じて決定される上記対向する面の単位面積当たりの基準電解液量 [ml/cm^2] である。

[0007] 本発明によって提供される二次電池の製造方法では、正極シート、負極シ

ート及びセパレータシートに含浸される非水電解液の量を決定すると共に、これらのシートを捲回してなる捲回電極体が収容されたセルケースの緊縛率からシート間に存在する基準電解液量を決定することにより、セルケースに注入する非水電解液量 $\times [m l]$ が決定される。

上記方法で決定された非水電解液量は、セルケースの緊縛率に応じて決定される基準電解液量を考慮して決定されているため、形成された捲回電極体が収容されたセルケースに適切な量の非水電解液を注入することができる。従って、かかる方法によると、セルケースに注入する非水電解液が不足したり過剰になったりすることが無いため、よりサイクル特性に優れた二次電池を製造することが可能となる。

[0008] ここで開示される製造方法の好適な一態様では、上記緊縛率が90%～100%となるように上記セルケースを緊縛したときに、上記Eの値が $0.9 \times 10^{-3} m l / c m^2 \sim 1.7 \times 10^{-3} m l / c m^2$ の範囲内で決定されることを特徴とする。

かかる態様によると、セルケースを上記範囲内の緊縛率で緊縛しているため、二次電池を繰り返し充放電しても該セルケース内に収容された捲回電極体の変形が低減されて出力の低下を防止することができる。

[0009] ここで開示される製造方法の他の好適な一態様では、上記B_pの値が1.02～1.09の範囲内となる合材密度の正極合材層を備える正極シートを用いることを特徴とする。

かかる態様によると、ハイレート充放電時の抵抗増加を低減することができるため、サイクル特性に優れた二次電池を製造することができる。

[0010] ここで開示される製造方法の他の好適な一態様では、上記B_nの値が1.03～1.09の範囲内となる合材密度の負極合材層を備える負極シートを用いることを特徴とする。

かかる態様によると、ハイレート充放電時の抵抗増加を低減し、また、高い電池容量を維持することができるため、サイクル特性に優れた二次電池を製造することができる。

[0011] ここで開示される製造方法の他の好適な一態様では、上記捲回電極体が収容された複数の上記セルケースを該セルケースの幅広面が対向するように配列し、上記複数のセルケースの配列方向に荷重を加えて該複数のセルケースを緊縛し、上記各セルケースの緊縛率に基づいて該各セルケースに注入する非水電解液量が決定されることを特徴とする。

かかる態様、即ち、複数のセルケースを配列してなる（典型的には複数のセルを電氣的に接続してなる）組電池の製造方法において、各セルケースに収容されている捲回電極体の大きさ（配列方向の厚み）にバラツキがあるため各セルケースの緊縛率が異なる場合であっても、各セルケースに適切な量の非水電解液を注入することができる。従って、セルごとの性能のバラツキを低減した組電池を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、一実施形態に係る二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図2]図2は、図1中のⅠⅠ-ⅠⅠ線に沿う断面図である。

[図3]図3は、一実施形態に係る組電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図4]図4は、電極合材層の膨潤率を求める方法を模式的に示す説明図である。

[図5]図5は、二次電池の緊縛率 F を求める方法を模式的に示す説明図である。

[図6]図6は、緊縛率 F と基準電解液量 E との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、例1～例4に係るリチウムイオン二次電池の抵抗比とサイクル数との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、例5～例12に係るリチウムイオン二次電池の膨潤率 B_p と、初期とサイクル後の抵抗比との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、例13～例20に係るリチウムイオン二次電池の膨潤率 B_n と、初期とサイクル後の抵抗比との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、例13～例20に係るリチウムイオン二次電池の膨潤率 B

nと容量維持率との関係を示すグラフである。

[図11]図11は、本発明に係る二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

[0013] 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以外の事柄であって本発明の実施に必要な事項は、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に基づいて実施することができる。

[0014] ここで開示される二次電池を製造する方法の好適な実施形態の一つとして、電極集電体の表面に電極合材層が形成された電極を備えるリチウムイオン二次電池を製造する方法を例にして詳細に説明するが、本発明の適用対象をかかる電池に限定することを意図したものではない。

ここで開示される二次電池の製造方法では、セルケースに注入する非水電解液の注入量X[m]が以下の式(1)：

$$X = (A_p \times B_p) + (A_n \times B_n) + C + (D \times E) \quad (1)$$

に基づいて決定される。

[0015] A_p は、正極シートに形成された正極合材層の空隙量[m]である。空隙量 A_p は、例えば、正極合材層の見かけの体積 V_p と空孔率（空孔の割合） H_p との積により求められる。即ち、 $A_p = V_p \times H_p$ である。ここで、空孔率 H_p は、例えば、正極合材層の質量 W_p と、正極合材層の見かけの体積 V_p と、正極合材層の真密度 ρ_p （空孔を含まない実体積によって質量 W_p を割った値）とから、 $H_p [\%] = (1 - W_p / \rho_p V_p) \times 100$ によって求められる。

B_p は、正極合材層に非水電解液を含浸させたときの膨潤率である。図4に示すように、膨潤率 B_p は、非水電解液（例えばリチウム塩を含まないジメチルカーボネート）を正極合材層66に含浸させる前の該正極合材層66の厚みを T_{p0} とし、非水電解液を正極合材層66に含浸させた後の該正極合材層66の厚みを T_{p1} としたときに、 T_{p1} / T_{p0} によって定めることがで

きる。このとき、正極合材層 66 の全体に亘り非水電解液が行き渡るように所定の時間（例えば少なくとも 6 時間、更には少なくとも 24 時間）十分な量の非水電解液に浸漬させる。なお、本明細書において「合材層の厚み」は、平均厚さをいい、マイクロメータや断面 SEM（走査型電子顕微鏡）写真から測定することができる。

正極シートとしては、膨張率 B_p の値が 1.01 以上、又は 1.02 以上であって、1.11 以下、又は 1.09 以下の正極シートを用いることが好ましい。例えば、膨張率 B_p の値が 1.01～1.11 の正極シートを用いることが好ましい。より好ましくは、1.02～1.09 の正極シートを用いることである。膨潤率 B_p は、正極合材層を形成する際のプレス圧によって調整することができる。

[0016] A_n は、負極シートに形成された負極合材層の空隙量 [ml] である。空隙量 A_n は、上述した空隙量 A_p と同様に、例えば、負極合材層の見かけの体積 V_n と空隙率（空隙の割合） H_n との積により求められる。即ち、 $A_n = V_n \times H_n$ である。ここで、空隙率 H_n は、例えば、負極合材層の質量 W_n と、負極合材層の見かけの体積 V_n と、負極合材層の真密度 ρ_n （空隙を含まない実体積によって質量 W_n を割った値）とから、 $H_n [\%] = (1 - W_n / \rho_n V_n) \times 100$ によって求められる。

B_n は、負極合材層に非水電解液を含浸させたときの膨潤率である。膨潤率 B_n は、上述した正極合材層の膨潤率 B_p と同様にして、非水電解液を負極合材層に含浸させる前の該負極合材層の厚みを T_{n0} とし、非水電解液を負極合材層に含浸させた後の該負極合材層の厚みを T_{n1} としたときに、 T_{n1} / T_{n0} によって定めることができる。

負極シートとしては、膨張率 B_n の値が 1.03 以上、又は 1.05 以上であって、1.13 以下、1.09 以下の負極シートを用いることが好ましい。例えば、1.03～1.09 の負極シート、好ましくは 1.05～1.09 の負極シートを用いることである。膨潤率 B_p は、負極合材層を形成する際のプレス圧によって調整することができる。

[0017] Cは、セパレータシートの空隙量 [m l] である。空隙量Cは、例えば、セパレータシートの見かけの体積 V_s と空孔率（空孔の割合） H_s との積により求められる。即ち、 $C = V_s \times H_s$ である。ここで、空孔率 H_s は、例えば、セパレータシートの質量 W_s と、セパレータシートの見かけの体積 V_s と、セパレータシートの真密度 ρ_s （空孔を含まない実体積によって質量 W_s を割った値）とから、 $H_s [\%] = (1 - W_s / \rho_s V_s) \times 100$ によって求められる。セパレータシートの空孔率は、該セパレータに用いる可塑剤の量や延伸倍率等を任意に調整することにより制御することができる。

なお、上述した正極シートの空孔率 H_p 、負極シートの空孔率 H_n 及びセパレートシートの空孔率 H_s は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法によっても算出することができる。

[0018] Dは、正極シートに形成された正極合材層と負極シートに形成された負極合材層とが対向する面の総面積 [c m²] である。典型的には、正極シートを構成するシート状の正極集電体の両面（又は片面）に形成された正極合材層の総面積 [c m²] である。

[0019] Eは、正極合材層と負極合材層とが対向する面の単位面積当たりの基準電解液量 [m l / c m²] である。即ち、正極合材層と負極合材層との間隙（典型的には正極合材層とセパレータシートとの間隙及びセパレータシートと負極合材層との間隙）に含まれる単位面積当たりの非水電解液量であり、セルケースを緊縛したときの緊縛率（緊縛の程度）Fに応じて決定される。

緊縛率Fは、セルケースを緊縛する前の該セルケースの幅広面の内壁と捲回電極体の扁平面との距離を L_0 とし、セルケースを緊縛した後の該セルケースの幅広面の内壁と捲回電極体の扁平面との距離を L_1 としたときに、 $F [\%] = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$ によって定められる。ここでセルケースを「緊縛する」とは、該セルケースの内部空間を挟んで対向する二つの幅広面と交差する方向（典型的には直交する方向、即ち後述する図5においては上下方向）に該セルケースの外方から該幅広面に荷重を加えて上記セルケースの対向する二つの幅広面を互いに接近させることをいう。

例えば、図5に示すように、 L_0 は、セルケース15（ケース本体30）を緊縛する前の該セルケース15の幅広面の内壁35Aと捲回電極体50の扁平面55Aとの距離 L_a と、内壁35Bと扁平面55Bとの距離 L_b との合計長さ（即ち $L_0 = L_a + L_b$ ）である。また、 L_1 は、セルケース15（ケース本体30）を緊縛した後の該セルケース15の幅広面の内壁35Aと捲回電極体50の扁平面55Aとの距離 L_c と、内壁35Bと扁平面55Bとの距離 L_d との合計長さ（即ち $L_1 = L_c + L_d$ ）である。

緊縛率Fは、90%～100%の範囲内であることが好ましい。緊縛率Fが90%よりも低すぎる場合には、二次電池の充放電を繰り返し行うことによって捲回電極体が変形してしまい出力が低下する虞がある。一方、緊縛率Fが100%を上回るとセルケースが捲回電極体を押し潰してしまい不具合が発生する虞がある。

[0020] 以下、上記基準電解液量E [ml / cm²] と緊縛率F [%] との関係を求めるために採用し得る手順の一好適例を説明する。

まず、上記Ap及びBp及びDが測定された正極シートと、上記An及びBnが測定された負極シートと、上記Cが測定されたセパレータシートとを用意して、該正極シートと該負極シートとを該セパレータシートを介在させた状態で捲回して押しつぶすことによって扁平形状の捲回電極体を形成する。該形成された捲回電極体を捲回電極体の扁平面に対応する二つの幅広面を有する角型形状のセルケースに収容する。このとき、該セルケースの幅広面の内壁と捲回電極体の扁平面との距離 L_0 を測定する。距離 L_0 を測定した後、セルケースの対向する二つの幅広面が互いに接近するように該セルケースの外方から該幅広面に荷重を加えて該セルケースを緊縛する。このとき、該セルケースの幅広面の内壁と捲回電極体の扁平面との距離 L_1 を測定して $(L_0 - L_1) / L_0 \times 100$ によって緊縛率F [%] を定める。

[0021] 次に、上記緊縛率Fで緊縛されたセルケース内に十分な量（Z [ml]）の非水電解液を注入する。そして、捲回電極体の全体に亘り非水電解液が含浸するのに十分な時間（例えば少なくとも6時間、更には少なくとも24時

間)が経過した後に、非水電解液を含浸させた捲回電極体を取り出してセルケース内に残存する非水電解液の量 (Y [ml]) から該捲回電極体に含浸された非水電解液量 (X [ml] : $X = Z - Y$) を算出する。上記式 (1) に X 、 A_p 、 B_p 、 A_n 、 B_n 、 C 及び D を代入することで E [ml/cm²] を算出することができる。上記緊縛率 F を通常の使用において想定される 90%~100% の範囲内で変えることによりそれぞれの緊縛率 F に対する E の値を算出して、緊縛率 F と E との相関関係を示す関係式を予め求める。

[0022] 図6は、緊縛率 F [%] と基準電解液量 E [ml/cm²] との関係を示すグラフである。このグラフでは、正極シートとして A_p が 6.7 ml であり、 B_p が 104 であり、 D が 7115.4 cm² である正極シート a と、 A_p が 6.7 ml であり、 B_p が 104 であり、 D が 6214.3 cm² である正極シート b とを用意した。負極シートとして、 A_n が 7 ml であり、 B_n が 103 である負極シート a を用意した。セパレータシートとして、 C が 7.87 ml のセパレータシート a を用意した。正極シート a と負極シート a とセパレータシート a とからなる捲回電極体 a を 6 個作製して、捲回電極体 a が収容されたセルケースをそれぞれの緊縛率 F が 90%、92%、94%、96%、98%、100% となるように緊縛して、それぞれの緊縛率 F に対する基準電解液量 E の値を上記の方法で算出した。結果を表1に示す。かかる結果より、捲回電極体 a ($D = 7115.4$ cm²) についての F と E との相関関係を示す関係式 (線形近似曲線) を求めたところ、 $E = -0.0754F + 8.4157$ 、 $R^2 = 0.9601$ であった。一方、正極シート b と負極シート a とセパレータシート a とからなる捲回電極体 b を 6 個作製して、上記捲回電極体 a のときと同様にして、それぞれの緊縛率 F に対する基準電解液量 E の値を算出した。結果を表1に示す。かかる結果より、捲回電極体 b ($D = 6214.3$ cm²) についての F と E との相関関係を示す関係式を求めたところ、 $E = -0.0707F + 7.9795$ 、 $R^2 = 0.9863$ であった。

[0023]

[表1]

表 1

緊縛率 (F) [%]	基準電解液量 (E) [ml/cm ²] (総面積 D=7115.4 [cm ²])	基準電解液量 (E) [ml/cm ²] (総面積 D=6214.3 [cm ²])
9 0	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}
9 2	1.43×10^{-3}	1.5×10^{-3}
9 4	1.3×10^{-3}	1.32×10^{-3}
9 6	1.1×10^{-3}	1.22×10^{-3}
9 8	1.07×10^{-3}	1×10^{-3}
1 0 0	0.9×10^{-3}	0.93×10^{-3}

[0024] 図6及び表1に示すように、緊縛率Fと基準電解液量Eとの関係には、正極合材層の総面積Dによる影響はほとんど見られないことが確認された。また、緊縛率Fが90%～100%のときには、基準電解液量Eは $0.9 \times 10^{-3} \text{ ml/cm}^2 \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ ml/cm}^2$ の範囲内にあることが確認された。

[0025] ここで開示される二次電池の製造方法では、セルケースに非水電解液を注入する際に、非水電解液の注入量X [ml]を上記式(1)に基づいて決定するため、セルケースに注入する非水電解液が不足したり過剰になったりする虞が低減され、適切な量の非水電解液が注入された二次電池を製造することができる。これにより、本発明の方法を用いて製造された二次電池はよりサイクル特性に優れたものとなり得る。

[0026] ここで開示される正極シート(正極)は、正極集電体と該集電体上に形成された正極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用の正極である。かかる正極を構成する正極集電体としては、従来のリチウムイオン二次電池の正極に用いられている集電体と同様の材質の金属製の集電体を使用することができる。例えば、アルミニウム材やアルミニウムを主体とする合金材は、この種の電池の正極集電体の構成材料として好ましい。正極集電体の形状は、シート状であることが好ましく、この場合その厚みは例えば凡そ $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内に設定することが好ましい。

[0027] ここで開示されるリチウムイオン二次電池の正極で用いられる正極活物質

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を含むリチウム含有化合物（例えばリチウム遷移金属複合酸化物）が挙げられる。例えば、リチウムニッケル複合酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば 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（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）のような三元系リチウム含有複合酸化物が挙げられる。

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（例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFeVO_4 、 LiMnVO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ ）を上記正極活物質として用いてもよい。

[0028] ここで開示されるリチウムイオン二次電池用正極の正極合材層は、上記正極活物質の他に、導電材、結着材（バインダ）等の任意の成分を必要に応じて含有し得る。

上記導電材としては、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、特定の導電材に限定されない。例えば、カーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料を用いることができる。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、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等）、グラファイト粉末等のカーボン粉末を用いることができる。これらのうち一種又は二種以上を併用してもよい。

[0029] 上記結着材（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結着材と同様のものを適宜採用することができる。例えば、上記正極合材層を形成する組成物として溶剤系のペースト状組成物（ペースト状組成物には、スラリー状組成物及びインク状組成物が包含される。）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、有機溶媒（非水溶媒）に溶解するポリマー材料を用いる

ことができる。あるいは、水系のペースト状組成物を用いる場合には、水に溶解または分散するポリマー材料を好ましく採用し得る。例えば、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）等が挙げられる。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に、上記組成物の増粘材その他の添加剤として使用されることもあり得る。

[0030] ここで、「溶剤系のペースト状組成物」とは、正極活物質の分散媒が主として有機溶媒である組成物を指す概念である。有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）等を用いることができる。「水系のペースト状組成物」とは、正極活物質の分散媒として水または水を主体とする混合溶媒を用いた組成物を指す概念である。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

[0031] ここで開示される正極シート（正極）は、例えば概ね以下の手順で好適に製造することができる。上述した正極活物質、導電材および有機溶媒に対して可溶性である結着材等を有機溶媒に分散させてなるペースト状の正極活物質層形成用組成物を調製する。調製した組成物をシート状の正極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮（プレス）することによって、正極集電体と該正極集電体上に形成された正極合材層とを備える正極シートを作製することができる。

[0032] 次に、ここで開示されるリチウムイオン二次電池の負極シート（負極）の各構成要素について説明する。ここで開示される負極シートは、負極集電体と該集電体上に形成された負極合材層とを備えるリチウムイオン二次電池用の負極シートである。かかる負極シートを構成する負極集電体としては、例えば、銅材やニッケル材或いはそれらを主体とする合金材を用いることが好ましい。負極集電体の形状は、シート状であることが好ましい。銅製シートを用いる場合、その厚みは、例えば凡そ $6\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の範囲内に設定することが好ましい。

[0033] ここで開示されるリチウムイオン二次電池の負極で用いられる負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池の負極に用いられる材料の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、黒鉛（グラファイト）等のカーボン材料、リチウム・チタン酸化物（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等の酸化物材料、スズ、アルミニウム（ Al ）、亜鉛（ Zn ）、ケイ素（ Si ）等の金属若しくはこれらの金属元素を主体とする金属合金からなる金属材料、等が挙げられる。天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛材料を好適に使用することができる。

[0034] 上記負極合材層は、上記負極活物質の他に、結着材（バインダ）、増粘材等の任意の成分を必要に応じて含有し得る。

上記結着材としては、一般的なりチウムイオン二次電池の負極に使用される結着材と同様のものを適宜採用することができる。例えば、負極合材層を形成するために水系のペースト状組成物を用いる場合には、水に溶解または分散するポリマー材料を好ましく採用し得る。水に分散する（水分散性の）ポリマー材料としては、スチレンブタジエンゴム（ SBR ）、フッ素ゴム等のゴム類；ポリエチレンオキサイド（ PEO ）、ポリテトラフルオロエチレン（ PTFE ）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル共重合体等が例示される。

[0035] また、上記増粘材としては、水若しくは溶剤（有機溶媒）に溶解又は分散するポリマー材料を採用し得る。水に溶解する（水溶性の）ポリマー材料としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ CMC ）、メチルセルロース（ MC ）、酢酸フタル酸セルロース（ CAP ）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（ HPMC ）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（ PVA ）；等が挙げられる。

[0036] 上記負極合材層は、例えば、上記負極活物質と、他の任意成分（結着材、増粘材等）とを適当な溶媒（例えば水）に分散したペースト状の負極合材層形成用組成物を用意（調製、購入等）し、該組成物を負極集電体の表面に塗布（付与）して該組成物を乾燥させた後に、必要に応じてプレス（圧縮）することによって負極合材層が形成される。これにより、負極集電体と、負極

合材層を備える負極を作製することができる。

- [0037] ここで開示されるセパレータシートとしては、従来と同様のセパレータシートを使用することができる。例えば、樹脂からなる多孔性シート（微多孔質樹脂シート）を好ましく用いることができる。かかる多孔性シートの構成材料としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン等のポリオレフィン系樹脂が好ましい。特に、PEシート、PPシート、PE層とPP層とが積層された二層構造シート、二層のPP層の間に一層のPE層が挟まれた態様の三層構造シート等、の多孔質ポリオレフィンシートを好適に使用し得る。さらに、樹脂層の表面に無機フィラーとバインダとを含む耐熱層が設けられているセパレータシートであってもよい。
- [0038] 電解液としては、電解質として機能し得るリチウム塩を非水溶媒（有機溶媒）に溶解させた非水電解液を用いることができる。上記電解質には、従来からリチウムイオン二次電池に用いられるリチウム塩を適宜選択して使用することができる。かかるリチウム塩として、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等が例示される。かかる電解質は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましい例として、 LiPF_6 が挙げられる。上記非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）等のカーボネート類が例示される。かかる非水溶媒は、一種のみを単独で、または二種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0039] 以下、セルケースに注入する非水電解液の注入量Xが上記式（1）により決定されたりチウムイオン二次電池の一形態を図面を参照しつつ説明するが、本発明をかかる実施形態に限定することを意図したものではない。以下の実施形態では、捲回電極体および電解液を角型形状（典型的には扁平な直方体形状）の電池ケースに収容した構成のリチウムイオン二次電池を例にして説明する。

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。

[0040] 図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池（二次電池）10を模式的に示す斜視図である。図2は、図1中のI-I線に沿う縦断面図である。

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10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。）のセルケース15を備える。このセルケース（外容器）15は、上端が開放されており捲回電極体50の扁平面に対応する二つの幅広面を有する直方体形状のケース本体30と、その開口部20を塞ぐ蓋体25とを備える。溶接等により蓋体25は、ケース本体30の開口部20を封止している。セルケース15の上面（すなわち蓋体25）には、捲回電極体50の正極シート（正極）64と電氣的に接続する正極端子60および該電極体の負極シート84と電氣的に接続する負極端子80が設けられている。また、蓋体25には、従来のリチウムイオン二次電池のケースと同様に、電池異常の際にセルケース15内部で発生したガスをセルケース15の外部に排出するための安全弁40が設けられている。セルケース15の内部には、正極シート64と負極シート84とを計二枚の長尺なセパレータシート95を介在して積層させた状態で捲回して、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50收容されている。セルケース15は、図示しない拘束具によって対向する二つの幅広面が互いに接近するように緊縛されている。そして、上記式（1）に基づいて決定された注入量 $X[m]$ の非水電解液がセルケース15内に注入されて捲回電極体50に含浸している。

[0041] 上記積層の際には、図2に示すように、正極シート64の正極合材層非形成部分（即ち正極合材層66が形成されずに正極集電体62が露出した部分）と負極シート84の負極合材層非形成部分（即ち負極合材層90が形成さ

れずに負極集電体 82 が露出した部分）とがセパレータシート 95 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 64 と負極シート 84 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。その結果、捲回電極体 50 の捲回方向に対する横方向において、正極シート 64 および負極シート 84 の電極合材層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分（すなわち正極シート 64 の正極合材層形成部分と負極シート 84 の負極合材層形成部分と二枚のセパレータシート 95 とが密に捲回された部分）から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分に正極端子 60 を接合して、上記扁平形状に形成された捲回電極体 50 の正極シート 64 と正極端子 60 とを電氣的に接続する。同様に負極側はみ出し部分に負極端子 80 を接合して、負極シート 84 と負極端子 80 とを電氣的に接続する。なお、正負極端子 60, 80 と正負極集電体 62, 82 とは、例えば、超音波溶接、抵抗溶接等によりそれぞれ接合することができる。

[0042] 次に、上記リチウムイオン二次電池（二次電池）10 をセル（単電池）とし、該セルを複数備えてなる組電池（典型的には複数のセルが直列に接続されてなる組電池）の一例を説明する。

図3に示すように、この組電池（二次電池）200 は、複数個（典型的には10個以上、好ましくは10～30個程度、例えば20個）のリチウムイオン二次電池（セル）10 を、それぞれの正極端子60 および負極端子80 が交互に配置されるように一つずつ反転させつつ、セルケース15 の幅広面が対向する方向（積層方向）に配列されている。当該配列されたセル10 間には、所定形状の冷却板110 が挟み込まれている。この冷却板110 は、使用時に各単電池10 内で発生する熱を効率よく放散させるための放熱部材として機能するものであって、好ましくはセル10 間に冷却用流体（典型的には空気）を導入可能な形状（例えば、長方形の冷却板の一辺から垂直に延びて対向する辺に至る複数の平行な溝が表面に設けられた形状）を有する。熱伝導性の良い金属製もしくは軽量で硬質なポリプロピレンその他の合成樹脂製の冷却板が好適である。

[0043] 上記配列させたセル１０および冷却板１１０の両端には、一对のエンドプレート（拘束板）１２０、１２０が配置されている。また、上記冷却板１１０とエンドプレート１２０との間には、長さ調整手段としてのシート状スペーサ部材１５０を一枚又は複数枚挟み込んでいてもよい。上記配列されたセル１０、冷却板１１０およびスペーサ部材１５０は、両エンドプレートの間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１３０によって、配列方向（積層方向）に所定の荷重が加わるように緊縛されている。より詳しくは、拘束バンド１３０の端部をビス１５５によりエンドプレート１２０に締付且つ固定することによって、上記セル等は、その配列方向に所定の拘束圧が加わるように緊縛（拘束）されている。これにより、各セル１０のセルケース１５の内部に收容されている捲回電極体５０（図２参照）のハイレート充放電時における変形を防止することができる。そして、隣接するセル１０間において、一方の正極端子６０と他方の負極端子８０とが、接続部材（バスバー）１４０によって電氣的に接続されている。このように各セル１０を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池２００が構築されている。なお、各セルケース１５に收容される捲回電極体５０の大きさにバラツキがあるような場合であっても、各セルケース１５の緊縛率Ｆに基づいてセルケース１５毎にセルケース１５内に注入する非水電解液量を上記式（１）に基づいて決定し注入しているため、組電池２００の使用時に組電池２００を構成するセル１０のいずれかにおいて非水電解液の不足或いは過剰による不具合の発生を防止することができる。これにより電池性能に優れる組電池２００となり得る。

[0044] 以下、本発明に関する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。

[0045] ＜実験例１＞

まず、以下の各例におけるリチウムイオン二次電池（二次電池）に使用した捲回電極体の構成部材について説明する。

＜正極シートＡ＞

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、結着材（バインダ）としてのPVDFとの質量比が88 : 10 : 2となるように秤量し、これら材料をNMPに分散させてペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。該組成物をアルミニウム箔（正極集電体）上に片面当たり塗布量 6 mg/cm^2 塗布して乾燥させ、ロールプレスによる処理を行うことにより合材密度が 2.1 g/cm^3 の正極合材層をアルミニウム箔上に形成してなる長尺な正極シートAを作製した。正極シートAのApは 6.7 m であり、Bpは 1.04 であった。また、正極合材層と負極シートAの負極合材層とが対向する面の総面積、即ち、正極合材層の総面積Dは 7115.4 cm^2 であった。

<負極シートA>

負極活物質としての天然黒鉛と、結着材としてのSBRと、増粘材としてのCMCとの質量比が98 : 1 : 1となるように秤量し、これら材料を水に分散させてペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。該組成物を銅箔（負極集電体）上に片面当たり塗布量 4 mg/cm^2 塗布して乾燥させ、ロールプレスによる処理を行うことにより合材密度が 1 g/cm^3 の負極合材層を銅箔上に形成してなる長尺な負極シートAを作製した。負極シートAのAnは 7 m であり、Bnは 1.03 であった。

<セパレータシートA>

厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン三層多孔質シートAを使用した。Cは 7.87 m であった。

[0046] [リチウムイオン二次電池の構築]

<例1>

上記作製した正極シートAと負極シートAとを2枚のセパレータシートAを介在させた状態で捲回して押しつぶすことによって例1に係る扁平形状の捲回電極体を作製（形成）した。該電極体を角型形状のセルケースに収容して該セルケースの幅広面に荷重を加えて緊縛した。このときの緊縛率Fは96%であった。上記相関式（ $E = -0.0754F + 8.4157$ ）と緊縛

率F（96%）とから基準電解液量Eを求めて、上記式（1）に基づいて決定された注入量X（ $X = 29.8 \text{ ml}$ ）の非水電解液をセルケースに注入することにより例1に係るリチウムイオン二次電池を2個構築した。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）との体積比3：3：4の混合溶媒に 1 mol/L のLiPF₆を溶解させたものを用いた。

<例2>

非水電解液の注入量を例1に係る注入量よりも 2.5 ml 少ない 27.3 ml とした他は例1と同様にして、例2に係るリチウムイオン二次電池を2個構築した。

<例3>

非水電解液の注入量を例1に係る注入量よりも 4.9 ml 多い 34.7 ml とした他は例1と同様にして、例3に係るリチウムイオン二次電池を2個構築した。

<例4>

非水電解液の注入量を例1に係る注入量よりも 9 ml 多い 38.8 ml とした他は例1と同様にして、例4に係るリチウムイオン二次電池を2個構築した。

[0047] <電解液注入後抵抗測定>

上記非水電解液注入後の例1～例4に係る各二次電池について、注入後24時間経過後の抵抗値を測定した。即ち、市販のインピーダンス測定装置を用いて、各二次電池の交流 1 kHz インピーダンスを測定した。測定結果の平均値を表2に示す。

[0048]

[表2]

表 2

例	注入量 X [ml]	24時間後の 抵抗値 [mΩ]	ハイレート充放電 9000 サイクル後の 抵抗比	高温充放電 4000 サイクル後の 抵抗比
例 1	29.8	1.31	1.44	1.27
例 2	27.3	2.01	—	—
例 3	34.7	1.32	1.77	1.25
例 4	38.8	1.31	2.15	1.25

[0049] 表 2 に示すように、例 1、例 3 及び例 4 に係る二次電池ではほぼ同じ抵抗値が得られたことから、それぞれの捲回電極体には十分な量の電解液が含まれていることが確認された。例 2 に係る二次電池は、例 1 に係る二次電池と比較して電解液の量が不足していたため捲回電極体の全体に電解液が含まれずに抵抗が増大したと考えられる。

[0050] <抵抗測定試験 1>

上記電解液注入後抵抗測定後の例 1 の 2 個の二次電池のうち 1 個の二次電池についてハイレート充放電 9000 サイクル後の抵抗比を測定した。まず初期抵抗を測定した。即ち、SOC 60%の充電状態に調整した後、25℃の温度条件下、10℃で10秒間の定電流放電を行い、このときの電流（I） - 電圧（V）のプロット値の一次近似直線の傾きから初期抵抗を求めた。

次いで、上記初期抵抗測定後の二次電池について、充放電を9000サイクル繰り返し、1000、2000、3000、5000、7000、9000 サイクル後の抵抗を測定した。1 サイクルの充放電条件は、-15℃の温度条件下、20℃で10秒間放電を行い、休止5秒間の後、2℃で120秒間充電を行った。上記各サイクル後の抵抗は、上記初期抵抗を測定したときと同様の手法により求めた。このとき、初期抵抗に対する9000サイクル後の抵抗の比（9000 サイクル後の抵抗／初期抵抗）を、9000 サイクル後の抵抗比とした。同様にして例 2～例 4 に係る二次電池について9000 サイクル後の抵抗比を測定した。測定結果を図 7 及び表 2 に示す。なお、例 2 に係る二次電池では非水電解液が不足したため9000 サイクル後の

抵抗比を測定することができなかった。

[0051] 表2及び図7に示すように、例1の二次電池に比べて例3及び例4に係る二次電池は、セルケース内に注入された非水電解液量が過剰であったため、抵抗の増加が大きいことが確認された。電解液量が多いほどその抵抗の増加は大きいことが確認された。

[0052] <抵抗測定試験2>

また、上記電解液注入後抵抗測定後の例1の2個の二次電池のうち残りの1個の二次電池について高温充放電4000サイクル後の抵抗比を測定した。まず上記抵抗測定試験1と同様にして初期抵抗を測定した。

次いで、上記初期抵抗測定後の二次電池について、充放電を4000サイクル繰り返し、4000サイクル後の抵抗を測定した。1サイクルの充放電条件は、60℃の温度条件下、2Cで上限電圧4.1VまでCC/CV方式で充電を行い、その後2Cで下限電圧3.0VまでCC放電を行った。上記4000サイクル後の抵抗は、上記初期抵抗を測定したときと同様の手法により求めた。このとき、初期抵抗に対する4000サイクル後の抵抗の比（4000サイクル後の抵抗／初期抵抗）を、4000サイクル後の抵抗比とした。同様にして例2～例4に係る二次電池について4000サイクル後の抵抗比を測定した。測定結果を表2に示す。なお、例2に係る二次電池では非水電解液が不足したため4000サイクル後の抵抗比を測定することができなかった。

[0053] 表2に示すように、例1に係る二次電池は、非水電解液が過剰に注入されている例3及び例4に係る二次電池とほぼ同じ抵抗比であることが確認された。一般に、高温で充放電を繰り返し行くと捲回電極体中の非水電解液が不足する（いわゆる液枯れ現象）傾向にあるが、例1に係る二次電池では電解液が不足することなく優れたサイクル特性を示していることが確認された。

以上より、上記式（1）に基づいて決定した非水電解液の注入量は適切な量であることが確認された。

[0054] <実験例2>

＜正極合材層の性能評価試験＞

上記例１～例４では、正極シートＡ（合材密度は 2.1 g/cm^3 であり、 A_p は 6.7 ml であり、 B_p は 1.04 である。）を用いて捲回電極体を作製していたが、正極シートの膨潤率 B_p によってリチウムイオン二次電池の電池性能がどのように変化するかを測定した。

[0055] ＜例５＞

合材密度が 1.8 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートＡと同様にして、正極シートＢを作製した。このとき A_p は 9.1 ml であり、 B_p は 1.017 であった。正極シートＡに代えて正極シートＢを用いた他は例１と同様にして、例５に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 32.2 ml であった。

＜例６＞

合材密度が 1.9 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートＡと同様にして、正極シートＣを作製した。このとき A_p は 8.1 ml であり、 B_p は 1.025 であった。正極シートＡに代えて正極シートＣを用いた他は例１と同様にして、例６に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 31.2 ml であった。

＜例７＞

例１に係るリチウムイオン二次電池と同様にして、例７に係るリチウムイオン二次電池を構築した。このとき A_p は 6.7 ml であり、 B_p は 1.04 であった。

＜例８＞

合材密度が 2.3 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートＡと同様にして、正極シートＤを作製した。このとき A_p は 5.1 ml であり、 B_p は 1.06 であった。正極シートＡに代えて正極シートＤを用いた他は例１と同様にして、例８に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 28.3 ml であった。

＜例９＞

合材密度が 2.35 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートAと同様に、正極シートEを作製した。このときA_pは 4.8 ml であり、B_pは 1.074 であった。正極シートAに代えて正極シートEを用いた他は例1と同様に、例9に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量Xは 28 ml であった。

<例10>

合材密度が 2.4 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートAと同様に、正極シートFを作製した。このときA_pは 4.5 ml であり、B_pは 1.09 であった。正極シートAに代えて正極シートFを用いた他は例1と同様に、例10に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量Xは 27.8 ml であった。

<例11>

合材密度が 2.45 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートAと同様に、正極シートGを作製した。このときA_pは 4.2 ml であり、B_pは 1.113 であった。正極シートAに代えて正極シートGを用いた他は例1と同様に、例11に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量Xは 27.6 ml であった。

<例12>

合材密度が 2.5 g/cm^3 の正極合材層を備える他は正極シートAと同様に、正極シートHを作製した。このときA_pは 3.9 ml であり、B_pは 1.13 であった。正極シートAに代えて正極シートHを用いた他は例1と同様に、例12に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量Xは 27.4 ml であった。

[0056] 上記構築した例5～例12の二次電池について、上記実験例1の抵抗測定試験1と同様に、ハイレート充放電9000サイクル後の抵抗比を測定した。測定結果を図8及び表3に示す。

[0057]

[表3]

表 3

例	合材密度 [g/cm ³]	空隙量 (Ap) [ml]	膨潤率 (Bp)	注入量 X [ml]	ハイレート充放電 9000 サイクル後の 抵抗比
例 5	1. 8	9. 1	1. 0 1 7	3 2. 2	1. 6 2
例 6	1. 9	8. 1	1. 0 2 5	3 1. 2	1. 4
例 7	2. 1	6. 7	1. 0 4	2 9. 8	1. 4 2
例 8	2. 3	5. 1	1. 0 6	2 8. 3	1. 4
例 9	2. 3 5	4. 8	1. 0 7 4	2 8	1. 4 2
例 1 0	2. 4	4. 5	1. 0 9	2 7. 8	1. 4 1
例 1 1	2. 4 5	4. 2	1. 1 1 3	2 7. 6	1. 7 2
例 1 2	2. 5	3. 9	1. 1 3	2 7. 4	2. 3 8

[0058] 図 8 及び表 3 に示すように、膨潤率 B p が 1. 11 よりも大きくなると抵抗比が大幅に大きくなっていることが確認できた。また、膨潤率 B p が 1. 02 ~ 1. 09 の範囲内にある二次電池では抵抗比が小さく抵抗の増加が小さいことが確認された。この結果より、正極シートの膨張率 B p は 1. 01 ~ 1. 11 の範囲内であることが妥当であり、好ましくは 1. 02 ~ 1. 09 (より好ましくは 1. 025 ~ 1. 09) であることが確認された。

[0059] <実験例 3>

<負極合材層の性能評価試験>

また、上記例 1 ~ 例 4 では、負極シート A (合材密度は 1 g / c m³であり、A n は 7 m l であり、B n は 1. 03 である。)を用いて捲回電極体を作製していたが、負極シートの膨潤率 B n によってリチウムイオン二次電池の電池性能がどのように変化するかを測定した。

[0060] <例 1 3>

合材密度が 0. 88 g / c m³の負極合材層を備える他は負極シート A と同様にして、負極シート B を作製した。このとき A n は 9. 8 m l であり、B n は 1. 015 であった。負極シート A に代えて負極シート B を用いた他は例 1 と同様にして、例 1 3 に係りリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 32. 5 m l であった。

<例 1 4>

合材密度が 0.93 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様にして、負極シートCを作製した。このとき A_n は 8.6 ml であり、 B_n は 1.022 であった。負極シートAに代えて負極シートCを用いた他は例1と同様にして、例14に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 31.4 ml であった。

<例15>

例1に係るリチウムイオン二次電池と同様にして、例15に係るリチウムイオン二次電池を構築した。このとき A_n は7であり、 B_n は 1.03 であった。

<例16>

合材密度が 1.2 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様にして、負極シートDを作製した。このとき A_n は 3.6 であり、 B_n は 1.055 であった。負極シートAに代えて負極シートDを用いた他は例1と同様にして、例16に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 26.4 ml であった。

<例17>

合材密度が 1.3 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様にして、負極シートEを作製した。このとき B_n は A_n は 2.4 であり、 1.07 であった。負極シートAに代えて負極シートEを用いた他は例1と同様にして、例17に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 25.2 ml であった。

<例18>

合材密度が 1.4 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様にして、負極シートFを作製した。このとき A_n は 1.3 であり、 B_n は 1.086 であった。負極シートAに代えて負極シートFを用いた他は例1と同様にして、例18に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は 24 ml であった。

<例19>

合材密度が 1.45 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様に、負極シートGを作製した。このとき A_n は0.8であり、 B_n は1.11であった。負極シートAに代えて負極シートGを用いた他は例1と同様に、例19に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は23.5 mlであった。

<例20>

合材密度が 1.5 g/cm^3 の負極合材層を備える他は負極シートAと同様に、負極シートHを作製した。このとき A_n は0.3 mlであり、 B_n は1.127であった。負極シートAに代えて負極シートHを用いた他は例1と同様に、例20に係るリチウムイオン二次電池を作製した。このときの注入量 X は22.9 mlであった。

[0061] 上記構築した例13の2個の二次電池のうち1個の二次電池について、上記実験例1の抵抗測定試験1と同様に、ハイレート充放電9000サイクル後の抵抗比を測定した。同様に、例14～例20に係る二次電池について上記抵抗比を測定した。測定結果を図9及び表4に示す。

[0062] また、上記構築した例13の2個の二次電池のうち残りの1個の二次電池について、充放電を4000サイクル繰り返し、4000サイクル後の容量維持率を測定した。1サイクルの充放電条件は、測定温度60℃において、2Cで上限電圧4.1VまでCCCV充電（定電流定電圧充電）を行い、その後2Cで下限電圧3.0VまでCC放電（定電流放電）を行う。そして、1サイクル目の放電容量に対する4000サイクル目の放電容量から容量維持率 [%] を算出した。その結果を図10及び表4に示す。

[0063]

[表4]

表 4

例	合材密度 [g/cm ³]	空隙量 (An) [ml]	膨潤率 (Bn)	注入量 X [ml]	ハイレート充放電 9000 サイクル後 の抵抗比	容量維持率 [%]
例 1 3	0. 8 8	9. 8	1. 0 1 5	3 2. 5	2. 4	8 5. 2
例 1 4	0. 9 3	8. 6	1. 0 2 2	3 1. 4	2. 1 2	8 5. 5
例 1 5	1	7	1. 0 3	2 9. 8	1. 6 2	8 5. 3
例 1 6	1. 2	3. 6	1. 0 5 5	2 6. 4	1. 3 8	8 5. 3
例 1 7	1. 3	2. 4	1. 0 7	2 5. 2	1. 3 5	8 5. 2
例 1 8	1. 4	1. 3	1. 0 8 6	2 4	1. 3 6	8 5. 3
例 1 9	1. 4 5	0. 8	1. 1 1	2 3. 5	1. 3 8	8 3. 4
例 2 0	1. 5	0. 3	1. 1 2 7	2 2. 9	1. 4	8 3. 2

[0064] 図 9 及び表 4 に示すように、膨潤率 B n が 1. 0 3（好ましくは 1. 0 5）よりも大きい二次電池では抵抗比が小さく抑えられていることが確認された。また、図 1 0 及び表 4 に示すように、膨潤率 B n が 1. 0 9 よりも小さい二次電池では、容量維持率が優れていることが確認された。以上の結果より、負極シートの膨潤率 B n は、1. 0 3 よりも大きいことが妥当であり、好ましくは 1. 0 3 ～ 1. 0 9（例えば 1. 0 3 ～ 1. 0 8 6）であり、より好ましくは 1. 0 5 ～ 1. 0 9（例えば、1. 0 5 5 ～ 1. 0 8 6）であることが確認された。

[0065] 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。

[0066] 本発明に係る方法により製造された二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）及び組電池は、適切な量の電解液が注入されているため、ハイレート充放電の際に電解液が枯渇して抵抗が上昇したり、電解液中のリチウム塩が流出したりすることが防止された性能に優れる二次電池となり得る。かかる特性により、本発明に係る二次電池は、特に自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。従って、本発明によると、図 1 1 に模式的に示すように、かかる二次電池 1 0（当該電池 1 0 を複数個直列に接続して形成される組電池 2 0 0 の形態であり得る。）を電源とし

て備える車両１００（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車のような電動機を備える自動車）を提供することができる。

符号の説明

[0067] １０ リチウムイオン二次電池（二次電池）

１５ セルケース

２０ 開口部

２５ 蓋体

３０ ケース本体

３５Ａ，３５Ｂ 内壁

４０ 安全弁

５０ 捲回電極体

５５Ａ，５５Ｂ 扁平面

６０ 正極端子

６２ 正極集電体

６４ 正極シート（正極）

６６ 正極合材層

８０ 負極端子

８２ 負極集電体

８４ 負極シート（負極）

９０ 負極合材層

９５ セパレータシート

１００ 車両（自動車）

１１０ 冷却板

１２０ エンドプレート

１３０ 拘束バンド

１４０ 接続部材

１５０ スペーサ部材

１５５ ビス

2 0 0 組電池（二次電池）

請求の範囲

[請求項1]

二次電池を製造する方法であって、

正極集電体上に正極合材層が形成された長尺な正極シートを用意すること、

負極集電体上に負極合材層が形成された長尺な負極シートを用意すること、

前記正極シートと前記負極シートとを長尺なセパレータシートを介在させた状態で捲回して押しつぶすことによって扁平形状の捲回電極体を形成すること、

前記捲回電極体の扁平面に対応する二つの幅広面を有する角型形状のセルケースに前記捲回電極体を収容すること、

前記セルケースの対向する二つの幅広面が互いに接近するように該セルケースの外方から該幅広面に荷重を加えて該セルケースを緊縛すること、

前記緊縛されたセルケースに非水電解液を注入すること、
を包含し、

ここで、前記非水電解液の注入量 X [ml] は以下の式 (1) :

$$X = (A_p \times B_p) + (A_n \times B_n) + C + (D \times E) \quad (1)$$

(式 (1) 中、 A_p は、前記正極合材層の空隙量 [ml] であり、 B_p は、非水電解液を前記正極合材層に含浸させる前の該正極合材層の厚みを T_{p0} とし、含浸させた後の該正極合材層の厚みを T_{p1} としたときに、 T_{p1}/T_{p0} によって定められる膨潤率であり、

A_n は、前記負極合材層の空隙量 [ml] であり、 B_n は、非水電解液を前記負極合材層に含浸させる前の該負極合材層の厚みを T_{n0} とし、含浸させた後の該負極合材層の厚みを T_{n1} としたときに、 T_{n1}/T_{n0} によって定められる膨潤率であり、

C は、前記セパレータシートの空隙量 [ml] であり、

D は、前記正極合材層と前記負極合材層とが対向する面の総面積 [

cm^2] であり、

E は、前記セルケースを緊縛する前の該セルケースの幅広面の内壁と前記捲回電極体の扁平面との距離を L_0 とし、前記セルケースを緊縛した後の該セルケースの幅広面の内壁と前記捲回電極体の扁平面との距離を L_1 としたときに、 $(L_0 - L_1) / L_0 \times 100$ によって定められる緊縛率 [%] に応じて決定される前記対向する面の単位面積当たりの基準電解液量 [ml / cm^2] である。)

に基づいて決定されることを特徴とする、二次電池の製造方法。

[請求項2] 前記緊縛率が 90%～100% となるように前記セルケースを緊縛したときに、前記 E の値が $0.9 \times 10^{-3} \text{ml} / \text{cm}^2 \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ml} / \text{cm}^2$ の範囲内で決定されることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

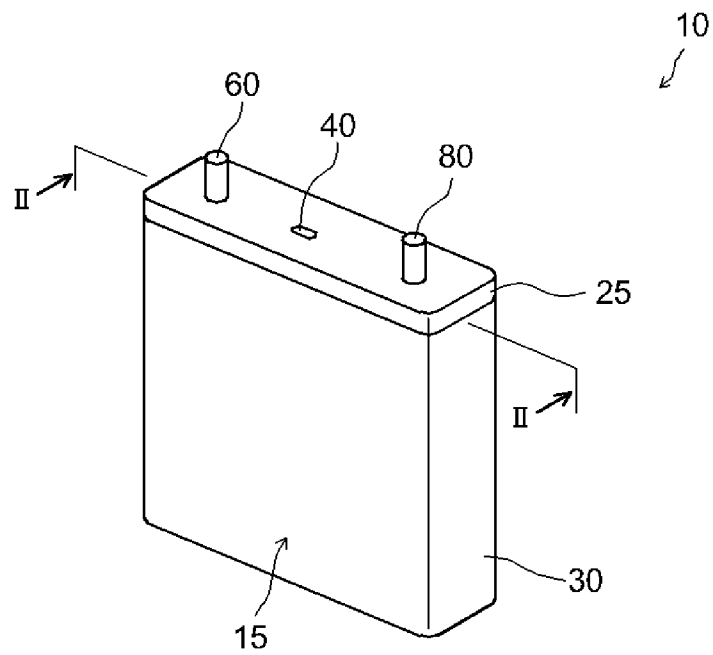
[請求項3] 前記 B_p の値が 1.02～1.09 の範囲内となる合材密度の正極合材層を備える正極シートを用いることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

[請求項4] 前記 B_n の値が 1.03～1.09 の範囲内となる合材密度の負極合材層を備える負極シートを用いることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記捲回電極体が収容された複数の前記セルケースを該セルケースの幅広面が対向するように配列し、前記複数のセルケースの配列方向に荷重を加えて該複数のセルケースを緊縛し、前記各セルケースの緊縛率に基づいて該各セルケースに注入する非水電解液量が決定されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

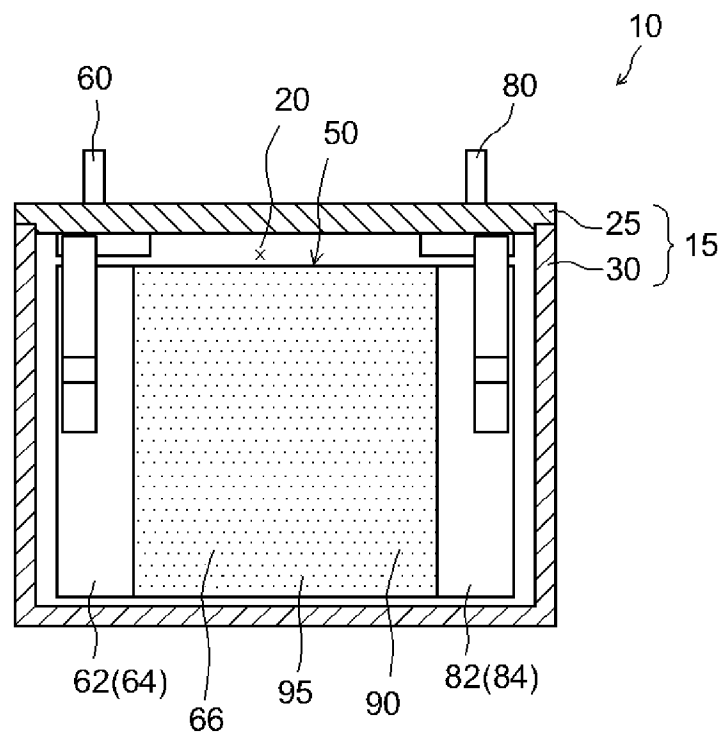
[図1]

FIG.1



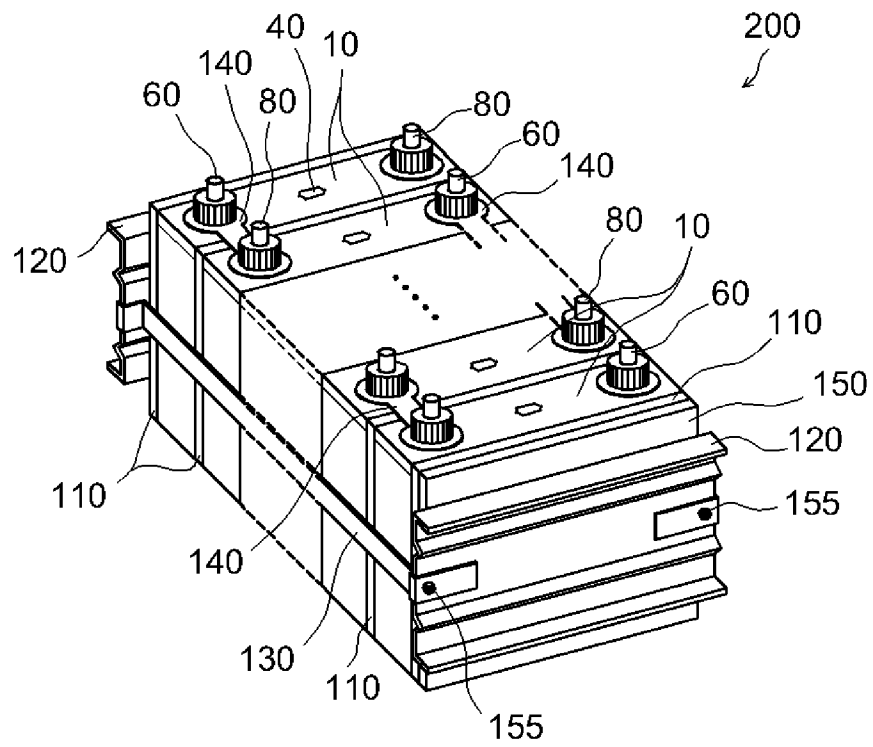
[図2]

FIG.2



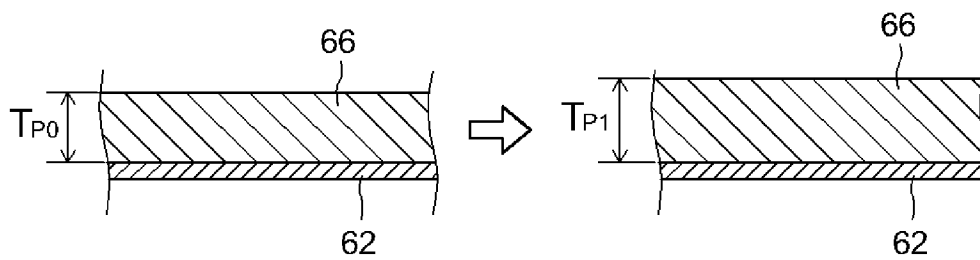
[図3]

FIG.3



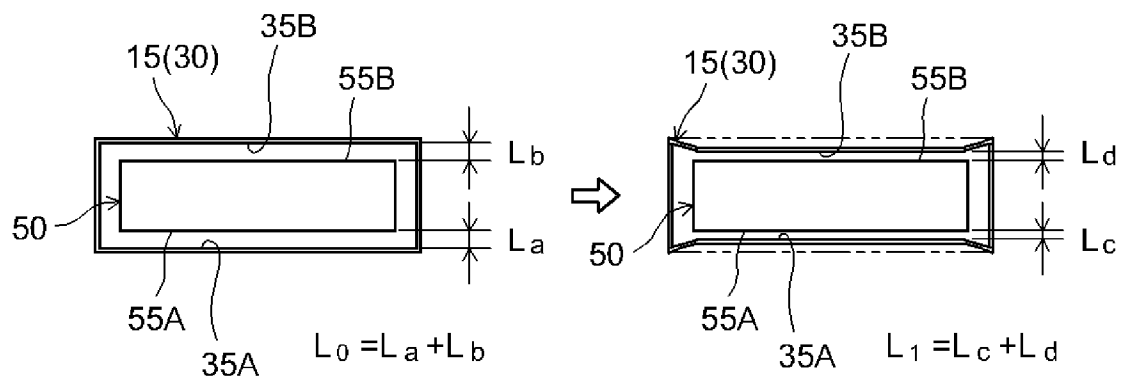
[図4]

FIG.4



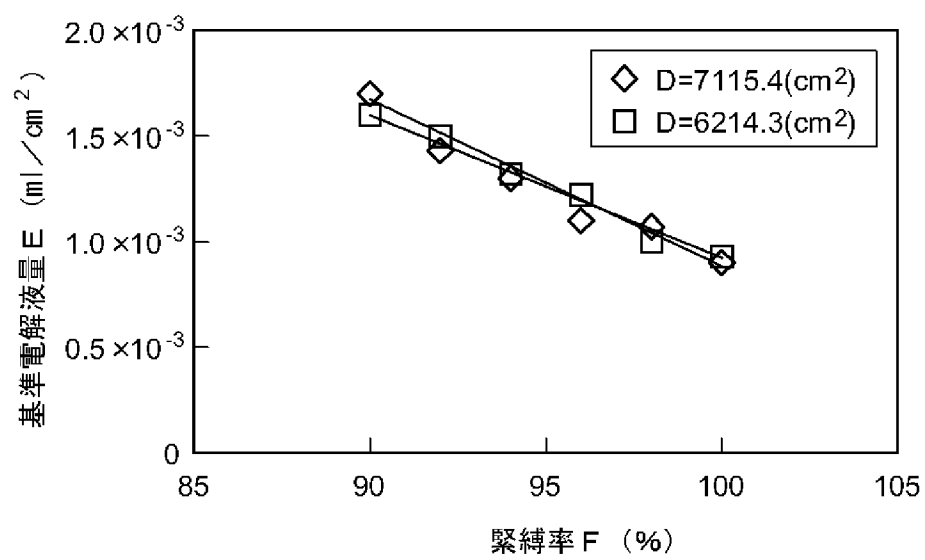
[図5]

FIG.5



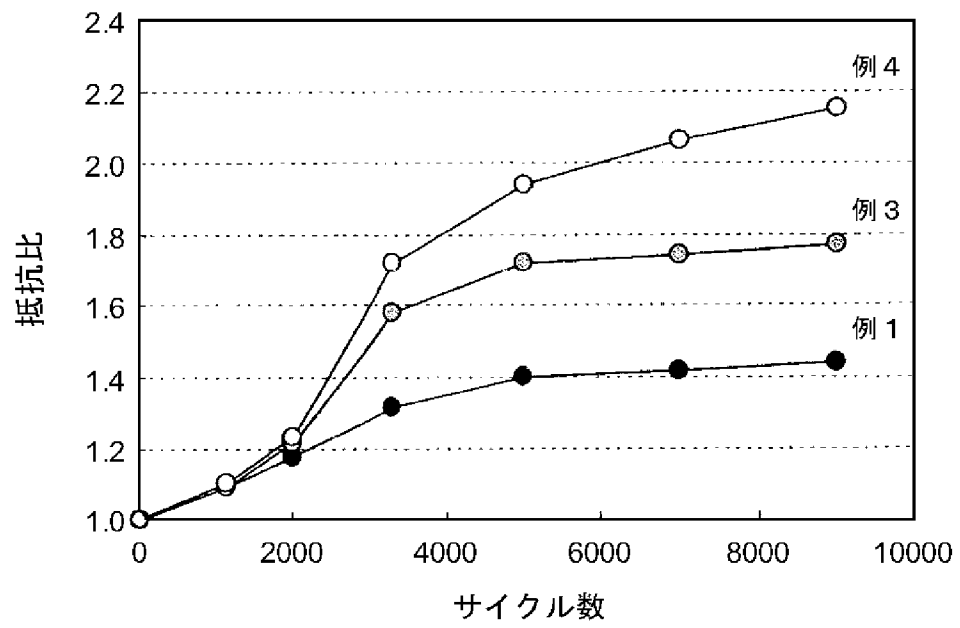
[図6]

FIG.6



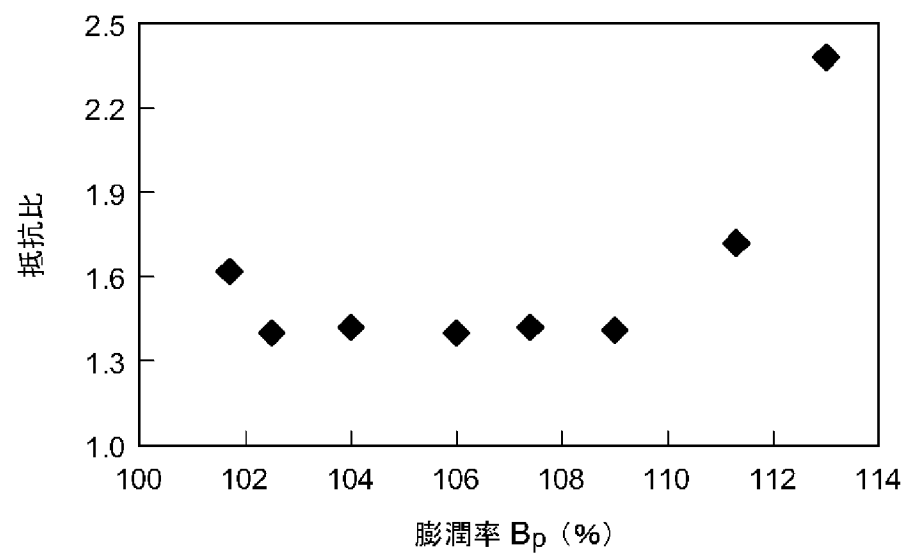
[図7]

FIG.7



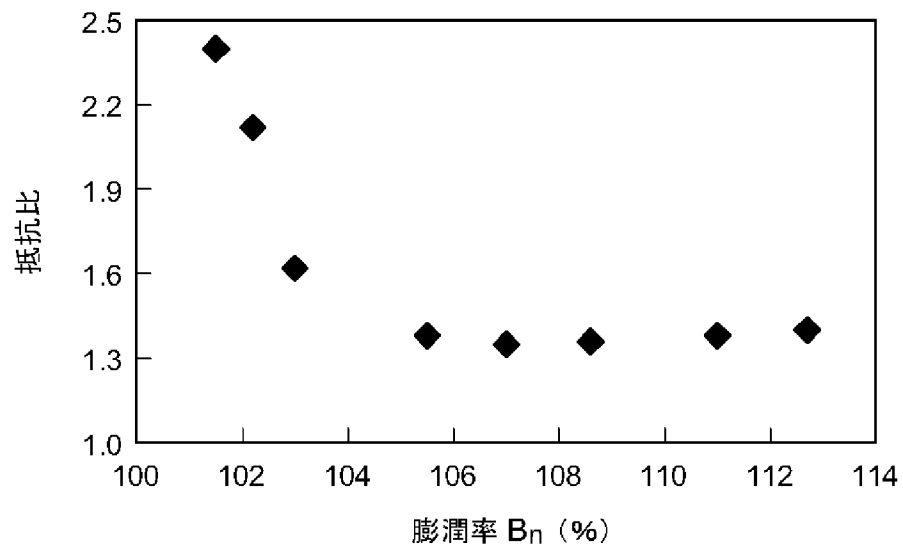
[図8]

FIG.8



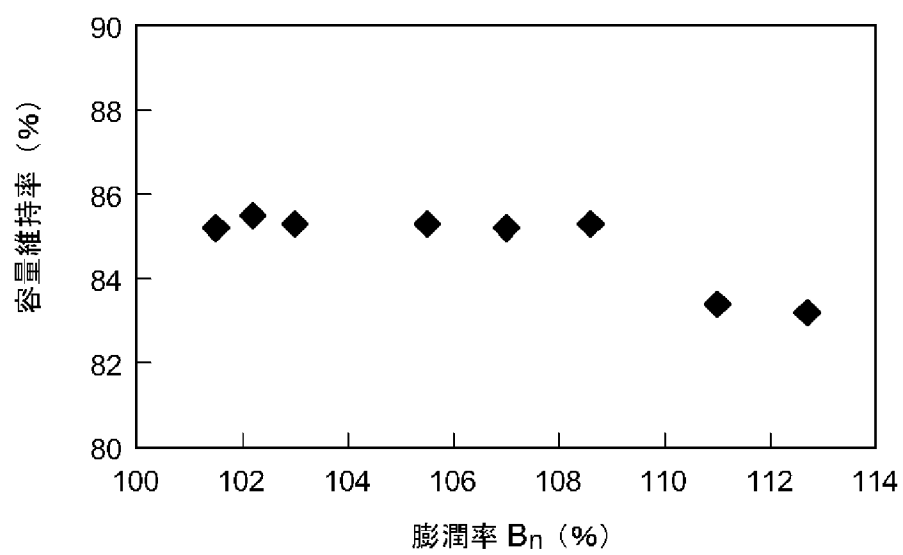
[図9]

FIG.9



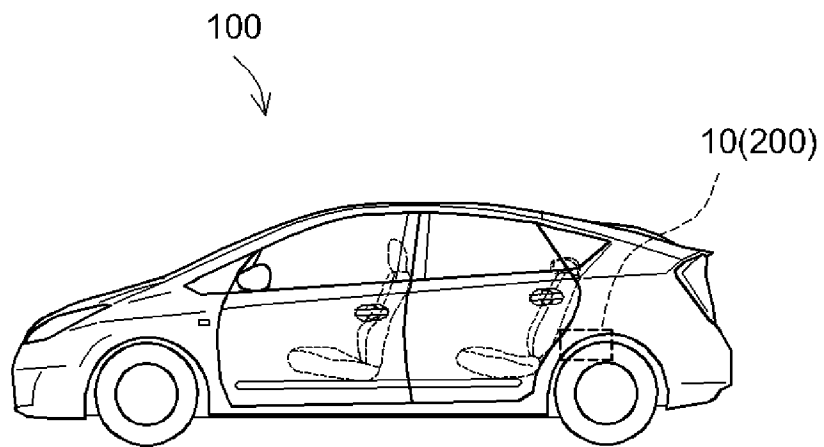
[図10]

FIG.10



[図11]

FIG.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064075

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)

H01M10/05-10/0587

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.
A	JP 2002-270225 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September 2002 (20.09.2002), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2000-123872 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 April 2000 (28.04.2000), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2006-351249 A (FDK Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims (Family: none)	1-5



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
08 September, 2011 (08.09.11)

Date of mailing of the international search report
20 September, 2011 (20.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-060564 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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（I P C））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587

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
A	JP 2002-270225 A（松下電器産業株式会社）2002.09.20, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2000-123872 A（株式会社豊田中央研究所）2000.04.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2006-351249 A（F D K株式会社）2006.12.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

0 8 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 9 . 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）

松岡 徹

4 X

3 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 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
A	JP 2011-060564 A (株式会社村田製作所) 2011.03.24, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-5